
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ARACELI DE SOUSA PIRES

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS ASSOCIATIVOS DE MICELAS ALONGADAS
PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

RIO DE JANEIRO

2015

Araceli de Sousa Pires

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS
ASSOCIATIVOS DE MICELAS ALONGADAS
PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE
PETRÓLEO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Química para a obtenção do título
Químico com atribuições tecnológicas.

Orientador: Jorge de Almeida Rodrigues Junior

Rio de Janeiro
2015

Ficha Catalográfica

Araceli de Sousa Pires

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS
ASSOCIATIVOS DE MICELAS LONGAS
PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE
PETRÓLEO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Química, Universidade Federal do
Rio de Janeiro como requisito para a obtenção do
título Químico com atribuições tecnológicas.

Aprovada por:

Jorge de Almeida Rodrigues Júnior, DSc (IQ, UFRJ)

Iracema Takase, DSc (IQ, UFRJ)

Michel Ferreira Pinto, Mst (Petrobras S/A)

Agosto/2015

Dedicatória

Dedico esse trabalho a minha família que a todo o momento me acompanhou, torceu e sempre desejou o melhor. A vocês, todo meu amor e dedicação.

Agradecimentos

Primeiramente quero agradecer a Deus o autor da vida, por seu amor, graça e misericórdia.

Agradeço também a minha família pelo amor incondicional, tudo devo a vocês. A minha mãe, minha melhor amiga, pelas noites sem dormir, orações incansáveis, conselhos e exemplo de mulher destemida. A meu pai pela dedicação, proteção, pelo exemplo de trabalho e compromisso. Ao meu irmão querido um “malá” que me faz bem, por sua amizade e companheirismo. A minha avó Alzelina, pelo exemplo de mulher temente, pelo amor a palavra e por seu acolhimento.

Agradeço aos meus amigos que conseguem extrair o melhor que há em mim e deixam marcas que ficaram para sempre. A minha querida amiga irmã Joyce, por entender os sacrifícios que tive que fazer para estudar. Aos meus amigos irmãos de fé, aos meus queridos do PG, pelo apoio e orações. Aos meus amigos de Niterói que me deixam com tantas saudades. Aos amigos que fiz na faculdade os quais transformaram esse período mais divertido e agradável. Ao Taylon, por sua calma, por sempre ajudar e me ouvir. Em especial quero agradecer a Thamiris, pela amizade e companheirismo, pelas inúmeras conversas e estudos.

Agradeço ao Instituto de Química e seus professores que por várias vezes me fizeram perder o sono de preocupação com minhas provas, mas no final, conseguiram me ensinar alguma coisa. Ao meu orientador, Jorge Rodrigues por me ensinar profissionalismo, pelos conselhos e broncas. À professora Regina Sandra pelo espaço no laboratório FLUMAT. À D. Sônia que sempre solicita me ajudou na graduação e me deu dicas importantíssimas nas disciplinas. À Luciane por toda a ajuda e suporte, sempre disponível a atender. Agradeço à Lua e ao Michel pelo apoio e colaboração. Aos membros da banca que de forma tão gentil aceitaram meu convite e vieram até aqui.

Agradeço o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP –, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI, bem como da Petrobras.

A todos vocês que direta ou indiretamente, me deram apoio e suporte para chegar aqui meus sinceros agradecimentos.

E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.

1 Coríntios 13:2

RESUMO

TÍTULO: DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS ASSOCIATIVOS DE MICELAS ALONGADAS PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

ALUNO: Araceli de Sousa Pires

ORIENTADOR: Jorge de Almeida Rodrigues Júnior

Existe uma busca constante por métodos, técnicas e materiais que proporcionem um aumento na produção dos campos petrolíferos, visto que atualmente a quantidade de óleo extraído fica em torno de 35% do total existente no reservatório. Com frequência, são injetadas soluções aquosas cujos principais aditivos são os tensoativos e os polímeros. Enquanto estes atuam na redução da tensão interfacial água/óleo, aqueles são capazes de aumentar a viscosidade do fluido. Melhorando assim as eficiências de deslocamento e varrido, respectivamente. A proposta central deste trabalho consistiu na síntese de surfactantes de baixo custo capazes de formar micelas alongadas em meio aquoso, com potencial tanto para ampliar a eficiência de varrido quanto de deslocamento. Para tal, desenvolveu-se uma rota a partir da borra ácida proveniente do refino da produção de óleos vegetais. De modo a potencializar a atuação das micelas alongadas formadas, foram também desenvolvidas nanopartículas com segmentos termossensíveis, com capacidade de interagir com o interior das micelas alongadas em temperatura crescente. A partir de borras ácidas dos óleos de soja, coco, palma e mamona, cada uma separadamente, sintetizou-se uma mistura de alquilamidossulfobetaínas, caracterizadas pelas técnicas de RMN¹H e FTIR. Um conjunto de copolímeros contendo grupamentos amino terminais foi cationizado, para posterior acoplamento em nanopartículas de sílica. Diversos estudos foram realizados; estabilidade das nanopartículas preparadas, por medição do potencial zeta; ensaios reológicos dos surfactantes em meio aquoso, a fim de avaliar e comparar o comportamento de cada produto em função de diferentes variáveis. Foi obtido um sistema com comportamento pseudoplástico pronunciado mesmo em concentração de 0,25% m/v, o qual foi submetido a testes específicos para EOR, tais como: deslocamento de óleo em meio poroso, para avaliar o caráter tensoativo e viscosificante; degradação mecânica por cisalhamento em capilar, a fim de verificar o efeito autorregenerativo das micelas. Ao mesmo tempo, fluidos comerciais foram submetidos aos mesmos testes, os dados obtidos foram então comparados. Os resultados encontrados mostraram que os aditivos desenvolvidos apresentam de fato grande potencial de aumento da eficiência de varrido e de deslocamento, mesmo em baixas concentrações. Além disso, o aproveitamento da borra para obtenção dos tensoativos deverá agregar valor à cadeia produtiva dos óleos vegetais no Brasil. Nesse sentido, sistemas contendo micelas alongadas e nanopartículas possuem excelentes perspectivas tanto acadêmicas quanto de aplicação.

Palavras-chave: Recuperação avançada de petróleo, sistemas associativos, micelas alongadas, nanopartículas, copolímeros termossensíveis, reologia.

ABSTRACT

Oilfield production reaches on average 30 to 40% of the whole oil in the reservoir. In some cases fewer values may be reached. Hence there is a constant search for methods, techniques and materials that enable increasing this production. The use of surfactants, one of the methods used in enhanced oil recovery, consists in injecting these products in aqueous media inside the reservoir, in order to reduce the interfacial tension between water and oil, increasing the displacement efficiency of the fluid. Usually, viscosifying polymers are also used, which increases the sweep efficiency of the injected fluid. The core proposal of this work is the development of surfactants able to form wormlike micelles in aqueous media, with potential for increasing sweep and displacement efficiency at the same time. We looked for a product capable of supplying such demands and at the had also low cost. For this purpose, it was developed a synthetic route for the obtention of surfactants from vegetable oils soapstock, obtained from the refining of these oils. In order to enhance the performance of the elongated micelles, it was also developed nanoparticles with thermosensitive segments, which would be capable of interacting with the core of the wormlike micelles with increasing temperature, strengthening the associative network. It was synthesized a mixture of alkylamidodisulfobetaines from soybean, coconut, palm and castor oil soapstock, separately. Each product was characterized by NMR¹H and infrared spectrometry techniques. A series of copolymers containing terminal amino groups was cationized for subsequent coupling with silica nanoparticles. A study of the stability of the prepared nanoparticles was performed by measuring the zeta potential of the systems. A rheological study of surfactants in aqueous media was conducted in order to evaluate and compare the behavior of each product on the basis of variables such as temperature, concentration, presence of cosurfactant, presence of CaCl₂, oil addition and addition of the modified nanoparticles. During the development of this work it was obtained a system with pronounced pseudoplastic behavior even at concentration of 0.25wt%. It was evaluated the tensioactive and the viscosifying character of this system in oil offset tests in porous media. It was also performed with this system the mechanical degradation test by capillary shear, in order to verify the micelle self-healing. The results of these tests (specific for EOR) were compared to the ones obtained with commercial fluids. The results showed that the developed additives have indeed large potential for increasing sweep and displacement efficiency even at low concentrations. In addition, the use of soapstock for obtaining surfactants should add value to the vegetable oil productive chain in Brazil, developing and strengthening vegetable oils and biofuels industry. In this sense, systems composed by elongated micelles systems and nanoparticles have excellent perspectives both academic and application.

Keywords: Enhanced oil recovery, associative systems, wormlike micelles, nanoparticles, thermosensitive copolymers, rheology.

SUMÁRIO

Dedicatória e Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	viii
Sumário	ix
Lista de Figuras	xii
Lista de Quadros e Tabelas	xvi
Lista de Abreviações e Siglas	xvii
Lista de Símbolos	xviii
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1 Petróleo da formação a acumulação	3
2.2 Características do reservatório	4
2.2.1 Porosidade	5
2.2.2 Saturação	5
2.2.3 Permeabilidade	6
2.2.4 Mobilidade	7
2.2.5 Molhabilidade	7
2.2.6 A produção de um reservatório	8
2.3 Métodos de Recuperação Avançada	9
2.3.1 Uso de tensoativos	12
2.3.1.1 Classificação dos surfactantes	12
2.3.1.2 Concentração micelar crítica	13
2.3.1.3 Parâmetro crítico de empacotamento	14
2.3.1.4 Micelas alongadas	15
2.3.1.5 Microemulsões	17
2.3.2 Nanofluidos para recuperação avançada	18
2.3.3 Polímeros	18
2.4 Borrás Ácidas: uma fonte renovável	20
3. Materiais e Métodos	22
3.1 Síntese e Caracterização	22

3.1.1 Síntese dos surfactantes	23
3.1.1.1 Síntese das Amidoaminas.....	24
3.1.1.2 Síntese das alquilamidosulfobetainas	24
3.1.2 Cationização do copolímero termossensível	25
3.1.2.1 Caracterização do copolímero	25
3.1.2.2 Reações de cationização.....	26
3.1.3 Funcionalização da Nanopartícula de Sílica	26
3.1.3.1 Variação entre a proporção de NS e CpC	28
3.1.3.2 Variação do pH.....	28
3.1.3.3 Variação na forma de preparo	28
3.2 Ensaios reológicos	28
3.2.1 Adição de cossurfactante.....	29
3.2.2 Temperatura.....	29
3.2.3 Concentração	30
3.2.4 Adição de óleo	30
3.2.5 Adição de nanossílica funcionalizada.....	30
3.3 Medidas de tensão	31
3.4 Testes específicos para EOR.....	31
3.4.1 Rocha	31
3.4.2 Fluidos.....	32
3.4.2.1 Ensaio de recuperação da viscosidade	32
3.4.2.2 Sistemas controle	33
3.4.3 Ensaios em meio poroso	34
3.4.3.1 Em condições de laboratório	34
3.4.3.2 Em condições de semirreservatório	35
3.4.4 Estabilidade em mecânica capilar.....	35
4. Resultados e Discussões	36
4.1 Síntese e Caracterização	36
4.1.1 Caracterização das alquilamidosulfobetainas sintetizadas	36
4.1.1.1 Espectrometria de H^1 RMN.....	36
4.1.1.2 Espectroscopia no infravermelho	38
4.1.2 Caracterização do copolímero cationizado	40
4.1.2.1 Espectrometria de H^1 RMN.....	40
4.1.3 Avaliação da estabilidade dos complexos nanopartículas de sílica-copolímeros	40
4.1.3.1 Variação na proporção entre a nanossílica e o copolímero	40
4.1.3.2 Variação do pH.....	42
4.1.3.3 Variação na forma de preparo	45

4.2 Ensaio reológico	47
4.2.1 Efeito da variação da razão AASB/(SDS+AASB)	47
4.2.2 Efeito da temperatura	50
4.2.3 Efeito da concentração	54
4.2.4 Efeito da viscosidade com a adição de óleo	56
4.2.5 Efeito da Adição da nanosflica funcionalizada	57
4.3 Determinação da Tensão Interfacial	59
4.4 Testes Específicos para EOR	59
4.1 Determinação da tensão interfacial	59
4.2 Ensaio prévio de recuperação da viscosidade	60
4.3 Ensaio em Meio Poroso	60
4.3.1 Em condições de Laboratório	60
4.3.2 Em condições de semirreservatório	63
4.4 Degradação Mecânica por cisalhamento capilar	65
5. Conclusões e Recomendações	67
6. Referências Bibliográficas	69
Apêndice A: Espectros	75
Apêndice B: Curvas Reológicas	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Ilustração referente ao processo de formação do petróleo ao longo de milhares de anos.....	03
Figura 2 Curva de permeabilidade efetiva versus percentual de saturação de água.....	06
Figura 3 <i>Viscous fingering</i> , injeção de água em óleo. (B) Injeção de soluções poliméricas em que o efeito não é observado.....	07
Figura 4 Ilustração da (a) definição de ângulo de contato (b) variação do ângulo de contato com a molhabilidade.....	08
Figura 5 Caminhos preferenciais (a) e (b) alta tensão interfacial (c). Adaptado.....	11
Figura 6 Estrutura do SDS, dodecil sulfato de sódio, que exemplifica o que é surfactante e suas partes.....	12
Figura 7 Determinação do valor da CMC através da medida da tensão superficial. Quanto maior a concentração menor a tensão, até o ponto em que se torna constante, nele o valor da CMC é atribuído.....	13
Figura 8 Relação da CPP com o formato da micela.....	14
Figura 9 Formação da micela alongada e seu entrelaçamento.....	16
Figura 10 Tipos de copolímeros.....	19
Figura 11 Comportamento do polímero em relação à mudança de temperatura.....	20
Figura 12 Esquema reacional, em duas etapas, para a obtenção de amidoaminas e posteriormente alquilamidossulfobetáinas oriundas de borras ácidas.....	23
Figura 13 Estrutura geral do copolímero termossensível utilizado.....	25
Figura 14 Esquema geral das reações de cationização.....	26
Figura 15: Espectro de ¹ H RMN da borra ácida do óleo de coco. Em destaque é apresentada a fórmula estrutural do ácido láurico, seu componente majoritário.....	37
Figura 16: Espectro de ¹ H RMN da alquilamidoamina (AA) de coco.....	37
Figura 17: Espectro de ¹ H RMN da Alquilamidossulfobetaina (AASB) de coco.....	38
Figura 18: Espectros de infravermelho da borra ácida de coco (BA-C), da alquilamidoamina de coco (AA-C) e da alquilamidossulfobetaina de coco (AASB-C).....	39
Figura 19: Espectro de ¹ H RMN do copolímero com terminação amino CpM1000.....	40
Figura 20: Espectro de ¹ H RMN do copolímero cationizado (CpC1000).....	41
Figura 21: Variação do potencial zeta em função da razão mássica entre a nanosílica e copolímero cationizado CpC1000.....	41
Figura 22: Variação do potencial zeta em função da razão mássica entre a nanosílica e copolímero cationizado 600 (CpC600).....	42
Figura 23: Variação do potencial zeta em função do pH para sistemas contendo NSCpC 1000.....	43
Figura 24: Ilustração esquemática do processo de blindagem e adsorção do copolímero cationizado (parte superior) e do copolímero original desprotonado (parte inferior) sobre as nanopartículas de sílica.....	44
Figura 25: Variação do potencial zeta em função do pH para sistemas contendo NSCpM 1000.....	44
Figura 26: Variação do potencial zeta em função do pH para sistemas contendo NSCpM 600.....	45
Figura 27: Módulo do potencial zeta nos diferentes modos de preparo para os sistemas contendo	

nanopartículas de sílica e os copolímeros cationizados CpC1000 e CpC600.....	46
Figura 28: Viscosidade de repouso (η_0) versus razão molar de alquilamidosulfobetaina (AASB) na mistura AASB e dodecil sulfato de sódio (SDS). Cada curva representa uma AASB diferente: em preto a AASB oriunda da borra ácida do óleo de coco, em azul de palma, em verde de soja e por último, em vermelho, de mamona.....	48
Figura 29: Curvas de variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. A: alquilamidosulfobetaina de coco (AASB-C), B: AASB-Palma, C- AASB-Soja, D- AASB-Mamona. Todos os ensaios foram realizados a 25 °C, e com concentração total de surfactantes igual a 2% m/v.....	49
Figura 30: Modelo de associação para a formação de micelas alongadas entre SDS e AASB contendo cátions.....	50
Figura 31: Estrutura molecular do ácido ricinoleico, A- cadeia aberta, B- cadeia com ligação hidrogênio intramolecular.....	51
Figura 32: Variação da viscosidade de repouso com a temperatura para o sistema contendo 1,2% m/v de AASB-C e 0,8% m/v SDS, em salmoura sintética.....	51
Figura 33 Gráfico do logaritmo neperiano da viscosidade de repouso pelo inverso da temperatura em Kelvin para o sistema AASB-C60 em salmoura sintética.....	52
Figura 34: Variação da viscosidade de repouso com a temperatura de sistema contendo 2% m/v de AASB-P100, em salmoura sintética.....	53
Figura 35: Variação da viscosidade com a temperatura em sistema contendo 1% m/v de AASB-P, em salmoura sintética. Ensaio realizado no modo rampa, em que a taxa de cisalhamento é constante e igual a 100s ⁻¹	53
Figura 36: Viscosidade de repouso versus concentração para sistemas contendo AASB-C 60. As medidas foram realizadas a temperatura de 25 °C.....	54
Figura 37: Curva de concentração versus viscosidade de repouso para sistemas contendo AASB-P100. As medidas foram realizadas a temperatura de 25 °C.....	55
Figura 38: Curva de concentração versus viscosidade de repouso para sistemas contendo AASB-P50 As medidas foram realizadas a temperatura de 25 °C.....	55
Figura 39: Efeito da adição de 10% de n-parafina em salmoura contendo a mistura AASB-S80, sendo a concentração total de surfactante igual a 1% m/v. Os ensaios foram realizados a 25°C.....	56
Figura 40: Efeito da adição de 50% de heptol em salmoura contendo a mistura AASB-C60, sendo a concentração total de surfactante igual a 2,00% m/v.....	57
Figura 41: Variação da concentração de NSCPM600 e o efeito da temperatura no sistema contendo 0,5% m/v de AASB-P100.....	58
Figura 42: Rampas de taxa de cisalhamento, a 25°C, com concentração total de surfactantes igual a 0,3 % m/v. À direita, os gráficos da recuperação da viscosidade após 1 hora de descanso, em taxa de cisalhamento.....	61
Figura 43: Rampas de taxa de cisalhamento, a 50 °C, com concentração total de surfactantes igual a 0,3 % m/v. À direita, os gráficos da recuperação da viscosidade após 1 hora de descanso, em taxa de	

cisalhamento.....	62
Figura 44: Curva de produção de óleo por volume injetado. Em verde temos a injeção da salmoura sintética e em vermelho o fluido teste (N1, gráfico da esquerda) e o fluido comercial (N4, gráfico da direita).....	63
Figura 45 Curvas de produção de óleo por Volume injetado de salmoura sintética . À esquerda o fluido teste e à direita o fluido comercial.....	63
Figura 46: Curva de produção de óleo por Volume injetado de salmoura sintética. Nas curvas em verde temos a injeção da salmoura sintética. Nas curvas em vermelho temos à esquerda o fluido teste (na amostras N5) e à direita o fluido comercial (na amostra N6).....	64
Figura 47: Curvas de produção de óleo por Volume injetado de salmoura sintética. À esquerda o fluido teste e à direita o fluido comercial.....	64
Figura 48: Viscosidade por taxa de cisalhamento. À esquerda a solução recém-preparada e à direita a solução que foi utilizada em meio poroso.....	65
Figura 49: Comparação da taxa de degradação por taxa de cisalhamento dos três fluidos avaliados.....	65
Figura 53: Espectro de RMN ¹ H da N,N Dimetil 1,3 Propanodiamina.....	69
Figura 54: Espectro de RMN ¹ H da 1,3-Propanossultona.....	69
Figura 55: Espectro de RMN ¹ H da borra ácida do óleo de Soja.....	69
Figura 56: Espectro de RMN ¹ H da borra ácida do óleo de Palma.....	70
Figura 57: Espectro de RMN ¹ H da borra ácida do óleo de Mamona.....	70
Figura 58: Espectro de RMN ¹ H da amidoamina do óleo de Soja.....	70
Figura 58: Espectro de RMN ¹ H da amidoamina do óleo de Palma.....	71
Figura 60: Espectro de RMN ¹ H da amidoamina do óleo de Mamona.....	71
Figura 61: Espectro de RMN ¹ H da alquilamidosulfobetaína do óleo de Soja.....	71
Figura 62: Espectro de RMN ¹ H da alquilamidosulfobetaína do óleo de Palma.....	72
Figura 63: Espectro de RMN ¹ H da alquilamidosulfobetaína do óleo de Mamona.....	72
Figura 64: Espectro de infravermelho de N,N Dimetil 1,3 propanodiamina.....	73
Figura 65: Espectro de infravermelho de 1,3 propanosultona.....	73
Figura 66: Espectro de infravermelho da borra ácida do óleo de Soja.....	73
Figura 67: Espectro de infravermelho da borra ácida do óleo de Palma.....	74
Figura 68: Espectro de infravermelho da borra ácida do óleo de Mamona.....	74
Figura 69: Espectro de infravermelho da amidoamina do óleo de Soja.....	74
Figura 70: Espectro de infravermelho da amidoamina do óleo de Palma.....	75
Figura 71: Espectro de infravermelho da amidoamina do óleo de Mamona.....	75
Figura 72: Espectro de infravermelho da alquilamidosulfobetaína do óleo de Soja.....	75
Figura 73: Espectro de infravermelho da alquilamidosulfobetaína do óleo de Palma.....	76
Figura 74: Espectro de infravermelho da alquilamidosulfobetaína do óleo de Mamona.....	76
Figura 76: Curvas de viscosidade contra taxa de cisalhamento de sistemas contendo AASB-C e SDS em concentração total de 2% m/v e diferentes razões $X_{AASB} = \frac{AASB}{AASB+SDS}$. As análises foram realizadas a 25°C.....	77

Figura 77: Curvas de viscosidade contra taxa de cisalhamento de sistemas contendo AASB-P e SDS em concentração total de 2% m/v e diferentes razões $X_{AASB} = \frac{AASB}{AASB+SDS}$. As análises foram realizadas a 25°C.....	77
Figura 78: Curvas de viscosidade contra taxa de cisalhamento de sistemas contendo AASB-S e SDS em concentração total de 2% m/v e diferentes razões $X_{AASB} = \frac{AASB}{AASB+SDS}$. As análises foram realizadas a 25°C.....	78
Figura 79: Curvas de viscosidade contra taxa de cisalhamento de sistemas contendo AASB-M e SDS em concentração total de 2% m/v e diferentes razões $X_{AASB} = \frac{AASB}{AASB+SDS}$. As análises foram realizadas a 25°C.....	78
Figura 80: Curvas de viscosidade contra taxa de cisalhamento de sistemas contendo AASB-C e SDS em concentração total de 2% m/v e razão $X_{AASB} = \frac{AASB}{AASB+SDS} = 0,6$, em diferentes temperaturas.....	79
Figura 81: Curvas de viscosidade contra taxa de cisalhamento de sistemas contendo AASB-P (sem SDS) em concentração total de 2% m/v, em diferentes temperaturas.....	79

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 Diferenças entre emulsões e microemulsões.....	17
Quadro 2 Processo de purificação utilizado em cada amidoamina sintetizada.....	24
Quadro 3 Códigos utilizados para as amidoaminas e alquilamidossulfobetáinas; massas de amidoamina utilizadas.....	25
Quadro 4 Propriedades do polímero AN-125.....	34
Quadro 5: Variação da forma de preparo dos sistemas contendo NSCpC.....	46
Tabela 1 Composição percentual média da Borra Ácida do Óleo de Soja.....	22
Tabela 2 Composição percentual média da Borra Ácida do Óleo de Palma.....	23
Tabela 3 Composição percentual média da Borra Ácida do Óleo de Coco.....	23
Tabela 4 Composição percentual média da Borra Ácida do Óleo de Mamona.....	23
Tabela 5 Características dos copolímeros utilizados: razão molar EO/PO, massa molar e temperatura de névoa.....	26
Tabela 6 Variação da proporção entre NS e de CpC.....	28
Tabela 7 Sistemas preparados para avaliação do efeito da adição de SDS aos sistemas contendo as alquilamidossulfobetáinas (AASB).....	29
Tabela 8 Propriedades das rochas utilizadas.....	32
Tabela 9 Fluidos Utilizados nas Análises.....	33
Tabela 11: Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho das alquilamidoaminas (AA).....	39
Tabela 12: Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho das alquilamidossulfobetáinas (AASB).....	39
Tabela 13: Resultados de tensão interfacial.....	59
Tabela 14: Resultados de tensão interfacial entre a salmoura sintética/ fluido teste com AASB-P100 e a mistura de óleo mineral/óleo morto com cicloexano.....	60

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis

EOR – do inglês Enhanced Oil Recovery – Recuperação Avançada de Petróleo

RGO – Razão Gás-Óleo

RAO- Razão água-Óleo

BSW - do inglês basic sediment sandwater - Quociente entre Vazão de Água e Sedimentos

SDS – Dodecil Sulfato de Sódio

CMC – Concentração Micelar Crítica

CPP – Parâmetro Crítico de Empacotamento

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais

BA - Borra ácida do óleo vegetal

AASB-S – Alquilamidossulfobetaina - Soja

AASB-C – Alquilamidossulfobetaina - Coco

AASB-P – Alquilamidossulfobetaina - Palma

AASB-M – Alquilamidossulfobetaina - Mamona

AA-S – Amidoamina de Soja

AA-C – Amidoamina de Coco

AA-P – Amidoamina de Palma

AA-M – Amidoamina de Manona

HIRMN – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

ANVISA – Agência Nacional da Vigilância Sanitária

DMPDA – N,N-dimetil-1,3-propanodiamina

NS – Nanopartícula de Sílica

PO – Óxido de Propileno

EO – Óxido de Etileno

CpM – Copolímero de óxido de propileno e óxido de propileno com amina terminal

CpC – Copolímero de óxido de propileno e óxido de propileno com amina quaternária terminal

DLS – Técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz

NSCpC – Nanosférica funcionalizada com copolímero cationizado

NSCpM - Nanosférica funcionalizada com copolímero amino terminal

Heptol – Mistura de tolueno e heptano

AN-125 – Copolímero de acrilamida parcialmente hidrolisada e 2-acrilamida2-metilpropanossulfonato de sódio

LISTA DE SÍMBOLOS

ϕ	Porosidade
V_p	Volume poroso
V_t	Volume total
V_s	Volume sólido
S_o	Saturação em óleo
V_o	Volume de óleo na rocha
S_w	Saturação em água
S_g	Saturação em gás
k	Permeabilidade absoluta do óleo na rocha
k_{ro}	Permeabilidade relativa do óleo
k_o	Permeabilidade efetiva do óleo
λ_o	Mobilidade do óleo
μ_o	Viscosidade do óleo
Φ	CPP
V	volume do segmento hidrofóbico
l_c	Comprimento da cabeça hidrocarbônica
a_0	Área efetiva da cabeça polar
η_0	viscosidade de repouso
X_{AASB}	Fração Mássica de Alquilamidossulfobetaina
η	viscosidade absoluta
A :	fator pré-exponencial
E_a	Energia de ativação de fluxo
R	constante universal dos gases ideais
T	temperatura absolut

1. Introdução

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e B combustíveis (ANP), petróleo é todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural [1]. É encontrado em poros de rochas, denominadas rochas reservatório. A produção de um poço, isto é, a porção de óleo retirado da rocha, é possível devido a certas propriedades físico-químicas como, por exemplo, a permeabilidade. No entanto, a maior parte do óleo fica ainda retida na rocha e a tentativa de retirar uma maior quantidade se torna cada vez mais inviável economicamente à medida que a produção avança.

A produção de um poço pode ser dividida em três fases: primária, secundária e terciária. A produção primária é aquela inicial em que não é necessária a injeção de energia para que o óleo saia do reservatório, pois o mesmo é produzido por diferença de pressão entre o interior da rocha e a superfície da plataforma, por exemplo. À medida que a pressão do interior da rocha diminui há a necessidade de injeção de fluidos, como água e gás, para manter o fluxo de saída do óleo. Têm-se, portanto a recuperação secundária. Em sequência, existe a recuperação terciária que consiste na injeção de fluidos especiais, como produtos químicos, bioquímicos, gases, e injeção térmica. Chama-se recuperação avançada de petróleo, do inglês EOR (*Enhanced Oil Recovery*) a injeção de gases ou produtos químicos e/ou energia térmica no reservatório, não se restringindo a uma fase da produção. [2]

A área produtora de petróleo ou gás natural, a partir de um reservatório, de acordo com a ANP, é denominada campo petrolífero. É classificado de campo maduro aquele cuja produção entra em declínio. A fim de contornar essa situação, diferentes métodos de recuperação são utilizados em campos maduros. No entanto, os gastos acumulados durante o processo muitas vezes tornam economicamente inviável retirar petróleo de determinada região.

Um exemplo de método bastante utilizado consiste na injeção de soluções que contenham polímeros viscosificantes. Estes, quando solubilizados em água, formam sistemas viscoelásticos, o que aumenta a eficiência de varrido. No entanto, com o aumento da temperatura os polímeros podem se degradar. Além disso, muitos desses produtos utilizados são tóxicos ao meio ambiente.

A injeção de materiais tensoativos também é uma técnica amplamente utilizada na recuperação em campos maduros. Consiste na injeção desses produtos em meio aquoso no

reservatório, a fim de reduzir a tensão interfacial água/óleo, aumentando a capacidade do fluido em retirar uma maior quantidade de óleo. Entretanto, há uma grande perda desses materiais por adsorção nas rochas, por alta degradabilidade, além de perderem a sua eficiência com o aumento da salinidade ou de temperatura, por exemplo. Consequentemente, é necessária uma grande quantidade de material, o que eleva o custo de produção.

A obtenção de surfactantes de baixo custo, oriundos de rejeitos da indústria de óleos vegetais e bicom bustíveis, capazes de não somente aumentar a eficiência de deslocamento, mas também a de varrido através do seu potencial em formar redes 3D de entrelaçamento com nanopartículas inteligentes, parece ser uma boa alternativa aos problemas apresentados. Além disso, por serem materiais provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis, serão menos agressivos ao meio ambiente, atendendo assim, às exigências ambientais e econômicas vigentes.

Objetivos

Os objetivos específicos deste trabalho são: (1) obtenção e avaliação de tensoativos (surfactantes) de baixo custo a partir de rejeitos da indústria de óleos vegetais e de biodiesel, mais especificamente de resíduos ácidos; esses produtos deverão ser capazes de formar micelas alongadas em meio aquoso, com potencial de atuação no aumento da eficiência do varrido e de deslocamento; e (2) obtenção de nanopartículas modificadas capazes de interagir com as micelas alongadas, fortalecendo a rede associativa e melhorando seu desempenho.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Petróleo: Da Formação à Acumulação

O petróleo é um óleo com densidade geralmente menor que a da água, e sua cor pode variar do preto ao castanho. Formado principalmente por hidrocarbonetos, alifáticos, alicíclicos e aromáticos, podendo conter também quantidades pequenas de nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre e íons metálicos, principalmente de níquel e vanádio, na forma de complexos organometálicos. A diferença nos tipos de óleo está relacionada com a distribuição percentual de cada composto. [3-9]

Supõe-se que a formação do petróleo aconteceu ao longo de milhões de anos. A matéria orgânica gerada por seres microscópicos plânctonianos foi depositada no fundo de lagos e oceanos, soterrada após receber sucessivas camadas de sedimentos, produzindo assim uma bacia sedimentar. Na figura 1 encontra-se a ilustração desse processo. No final do primeiro estágio de evolução da matéria orgânica, a diagênese, o querogênio é formado. Na catagênese, o querogênio é quebrado gerando assim o betume. A formação do gás natural ocorre na metagênese, o terceiro e último estágio, cujas pressões são tão elevadas que toda matéria orgânica é craqueada a gás. [10]

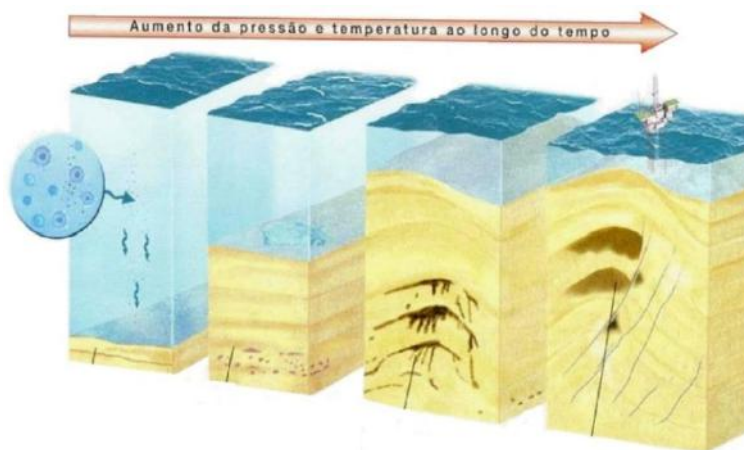


Figura 1 Ilustração referente ao processo de formação do petróleo ao longo de milhares de anos [7]

Por um processo ainda não elucidado, o Betume é expulso da rocha geradora, que é uma rocha argilosa e impermeável, e migra, por rochas carreadoras, até encontrar uma barreira, rocha capeadora (ou selante), caso não isso não aconteça, ele migrará até a superfície. Essa migração, que ocorre ao longo de centenas de quilômetros, é classificada em dois tipos: primária, da rocha geradora para a rocha carreadora, e secundária de uma carreadora para

outra. Com isso, é possível que um único reservatório possua óleo oriundo de mais de uma rocha geradora. Acredita-se que o movimento do óleo nas rochas carreadoras é feito através das forças de flutuação (empuxo ou *buoyancy*) exercidas pela água, preenchendo os poros das rochas, no sentido de diminuir a pressão exercida. [7,10]

Um reservatório de petróleo é composto por um conjunto de rochas de tipos diferentes. Existem as rochas do tipo reservatório, que acumulam o petróleo, e rochas do tipo selante, que formam uma capa sobre a rocha reservatório, impedindo, desse modo, que o óleo migre até a superfície. Esses dois tipos de rochas possuem características diferentes. Enquanto a rocha reservatório é permeável e porosa, a rocha selante possui baixa permeabilidade, e ainda possui certo grau de plasticidade, o que confere a característica selante até mesmo em condições as quais possam causar sua deformação. Para tanto, é necessário um arranjo tridimensional adequado chamado de trapa, que focaliza o fluido em um local que possa futuramente ser uma zona de produção petrolífera. [12-14]

2.2 Características do Reservatório

Os tipos mais comuns de rochas reservatório são arenitos e calcários, uma vez que são os tipos mais encontrados em rochas sedimentares. Os arenitos são formados pela deposição de grãos de areia, óxido de silício, e os calcários são formados pelos carbonatos de cálcio e de magnésio. Os sedimentos presentes nessas rochas são ligados por um material denominado de cimento, constituído de outro material muito pequeno e comum nessas rochas, e recebe o nome de matriz. [15-16]

Thomas, *et al* (2001, p169) afirmam que:

A engenharia de reservatório se preocupa em retirar o fluido do interior das rochas, de forma que eles [os fluidos retirados do interior de reservatórios] sejam conduzidos até a superfície. São estudadas na engenharia de reservatório a caracterização das jazidas, as propriedades das rochas, dos fluidos nela contidos a maneira como estes fluidos interagem dentro da rocha e as leis físicas que regem o movimento dos fluidos no seu interior, com o objetivo de maximizar a produção de hidrocarbonetos com o menor custo possível.

As propriedades das rochas em questão são apresentadas a seguir:

2.2.1 Porosidade

É a característica que mede a razão entre o volume poroso (V_p) e o volume total da rocha (V_t), conforme mostram as equações 1 e 2.

$$\phi = \frac{V_p}{V_t}$$

Equação 1 Porosidade

$$\text{Tal que } V_t = V_p + V_s$$

Equação 2 Volume Total

Em que ϕ é a porosidade, e V_s é o volume sólido (volume ocupado pelos sedimentos cimento e matriz).

A porosidade depende da forma, da arrumação e tamanho dos sedimentos, assim como da cimentação. Dependendo do grau de cimentação, alguns sedimentos podem ficar totalmente isolados, não havendo comunicação com os outros. Para distinguir os sedimentos conectados dos isolados criou-se o conceito de porosidade relativa e absoluta. A porosidade relativa é a razão entre o volume de poros ligados com o volume total da rocha, e a porosidade absoluta esta relacionada com o volume de poros ligados ou não da rocha, sendo então o volume total de poros existentes. Os poros isolados não podem ser preenchidos por um fluido, seja água, óleo ou gás. Portanto eles não contribuem com o volume máximo que pode ser extraído da rocha. A porosidade pode ser medida através de perfis elétricos do poço petrolífero ou por ensaios em laboratório com amostras de rochas. [14-15]

2.2.2 Saturação

Saturação (S) refere-se a cada razão de ocupação do volume poroso (V_p) em relação aos fluidos contidos na rocha. O reservatório é ocupado por água (chamada de água conata), gás e óleo, desse modo, a saturação será dada em função de cada um desses fluidos (Equação 3). [15]

$$S_o = \frac{V_o}{V_p}$$

Equação 3 Saturação de óleo

Em que: S_o é a saturação em óleo; V_o é o volume de óleo na rocha; V_p é o percentual de volume poros.

A equação 3 pode ser escrita em função da água e do gás também de forma que:

$$S_o + S_w + S_g = 1$$

Equação 4

Sendo: S_o é a saturação em óleo; S_w saturação em água; S_g saturação em gás.

2.2.3 Permeabilidade

Permeabilidade é a capacidade que a rocha tem de permitir o fluxo de fluidos por ela. O fluido percorre os chamados canais porosos. Se estes canais forem estreitos e com muitos obstáculos a sua permeabilidade será menor.

É chamada de **permeabilidade absoluta** a medida em relação a um único fluido. Representada pela letra k , sua unidade de medida é o Darcy. Na qual, um gradiente de pressão de 1atm/cm promove a vazão de $1\text{cm}^3/\text{s}$ de um fluido de viscosidade igual a 1cp (centipoise) através de 1cm^2 de área aberta ao fluxo. Quando, em um material poroso, existe mais de um fluido, a facilidade com que cada fluido se move é chamada de **Permeabilidade efetiva**. Ela dependerá da saturação de cada fluido no meio poroso. Pode-se construir um gráfico com os valores de saturação dos fluidos que ocupam o material poroso com seus respectivos valores de permeabilidade. [15]

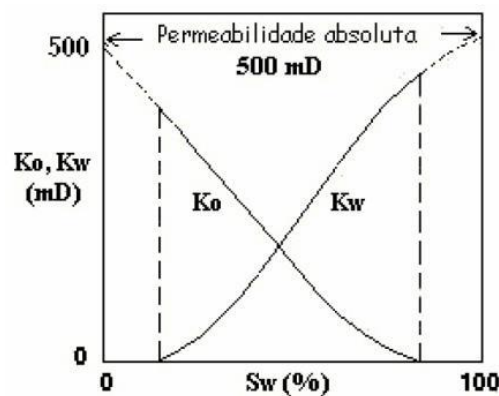


Figura 2 Curva de permeabilidade efetiva versus percentual de saturação de água [15]

É comum submeter os valores de permeabilidade à técnica de normalização, isto é, dividir todos os valores de permeabilidade efetiva por um valor base, geralmente o de permeabilidade absoluta (Equação 5). Ao novo valor dá-se o nome **Permeabilidade Relativa**.

$$k_{ro} = k_o / k \quad \text{Equação 5}$$

Em que: k_{ro} = permeabilidade relativa do óleo, k_o = permeabilidade efetiva do óleo e: k = permeabilidade absoluta do óleo na rocha.

2.2.4 Mobilidade

Mobilidade é definida como a razão entre a permeabilidade efetiva de um fluido e sua viscosidade (Equação 6).

$$\lambda_o = \frac{k_o}{\mu_o}$$

Equação 6

Em que: λ_o = Mobilidade do óleo; K_o permeabilidade efetiva do óleo; μ_o viscosidade do óleo.

A razão de mobilidade é expressa por λ_w/λ_o . Quanto maior for esse valor, menor será a eficiência de deslocamento de óleo. Em consequência, o fluido injetado se encaminhará a “furar” o banco de óleo, criando uma espécie de caminho preferencial entre os poços injetores e os produtores, o chamado *viscous fingering* (Figura 3)

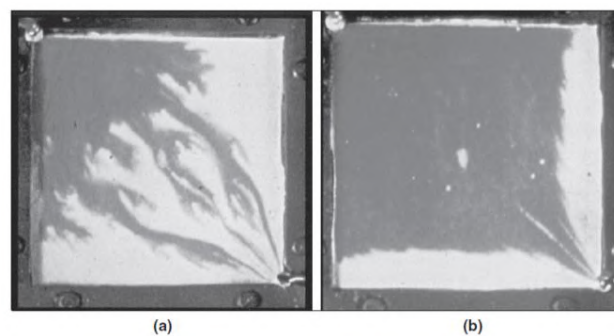


Figura 3 (A) *Viscous fingering*, injeção de água em óleo. (B) Injeção de soluções poliméricas em que o efeito não é observado. [2]

2.2.5 Molhabilidade

A molhabilidade é um fenômeno de superfície definido como a tendência de um fluido em espalhar-se ou aderir sobre uma superfície de contato. A medida do ângulo formado entre a gota do fluido e a superfície na qual se encontra, determina o balanço de forças de atração existente entre os materiais (Figura 4a). Outro conceito relacionado é o de energia de superfície em que a linha trifásica entre um sólido insolúvel e dois fluidos se deslocaria sobre

a superfície sólida até que atingisse um ponto em que qualquer deslocamento na linha criaria um acréscimo de energia livre.

Em um sistema trifásico, com duas fases líquidas imiscíveis e uma sólida, é chamada de fase molhante (formação de um filme) o fluido que é mais atraído pelo sólido do que outro, que por sua vez, recebe o nome de não molhante (formato de gota) (figura 4b). A interação existente entre o material sólido e as fases fluidas definirá as propriedades dos fluxos dos fluidos como também a forma que se dispõem.

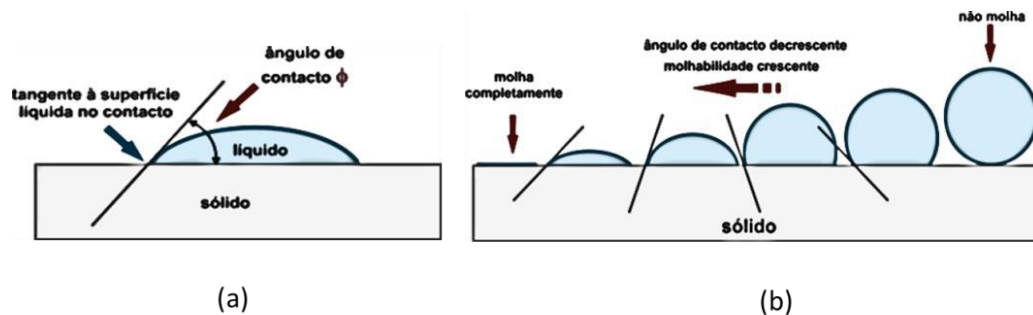


Figura 4 Ilustração da (a) definição de ângulo de contato (b) variação do ângulo de contato com a molhabilidade [16]

Como nos reservatórios existem basicamente dois fluidos, água e óleo, a molhabilidade representa o grau de preferência que a superfície da rocha apresenta para cada fluido. Se a rocha é molhável a óleo, este é mais atraído pela rocha, e consequentemente, mais difícil será de extraí-lo do reservatório. [2, 16]

2.2.6 A produção de um reservatório

Um reservatório típico, quando está sendo explorado, apresenta vazões de produção de água, óleo e gás. Para que a produção ocorra é necessário que os fluidos possuam certa quantidade de energia, chamada de energia primária. Para isso a pressão capilar precisa ser maior que a pressão interna da jazida, cuja origem está relacionada à formação desta. É de suma importância também que outro material venha ocupar o espaço poroso. Relacionados a isso estão envolvidos dois efeitos:

1. A descompressão, a expansão dos fluidos e compressão do volume poroso;
2. O deslocamento de um fluido por outro.

Durante a vida de produção, alguns indicadores importantes são usados. A razão gás-óleo (RGO) está relacionada à vazão de gás e óleo produzidos, e a razão água-óleo (RAO) que de

forma semelhante é relacionada à vazão de água e óleo. Outro indicador importante é BSW, do inglês *basic sediment sandwater*, que é o quociente entre vazão de água mais os sedimentos que estão sendo produzidos e a vazão total de líquidos e sedimentos.

Tendo os registros de RGO, RAO, BSW e também dos volumes totais de cada fluido, é feito um histórico da produção do reservatório. Ele é importante para previsão do comportamento do reservatório, assim como para auxiliar na tomada de decisões futuras.

Antes mesmo de começar a produção, um estudo é feito para saber o volume da jazida e o volume que pode ser extraído dela. Se for viável economicamente a produção é iniciada. Sabe-se que só é retirada da rocha de 20 a 30% de óleo existente no interior do reservatório, e em alguns casos a recuperação é menor que 10%. Em um determinado momento a produção passa a ser tão onerosa, que não é mais viável prosseguir, e o poço é então abandonado. Em lugares que a vazão é baixa são usadas técnicas que visam uma maior retirada de óleo da rocha. [2, 15-18]

2.3 Métodos de Recuperação Avançada

O primeiro estágio da produção advém da energia primária do próprio reservatório e o óleo é retirado por diferença de pressão. Se nas proximidades do reservatório existe um aquífero, ou se ele é coberto por uma capa de gás, à medida que o óleo é expulso da rocha, o novo fluido se expande, mantendo alta a pressão interna do poço. Esta é a recuperação primária. [2]

Quando esta recuperação é insuficiente e o reservatório possui uma grande quantidade de hidrocarbonetos retidos, é necessário o emprego de técnicas que possam levar a uma recuperação adicional. Os primeiros métodos vieram da ideia de se manter a pressão do interior da rocha. A princípio, sua denominação foi feita de forma cronológica, dando a estas técnicas o nome de recuperação secundária. Outra forma de denominação, mais recente, está baseada na natureza da técnica aplicada, e em como a tecnologia é conhecida, recebendo, portanto, o nome de métodos convencionais. No entanto, nem todo o declínio de produção é oriundo da queda de pressão. Nesse sentido, outros métodos foram desenvolvidos, os quais, anteriormente eram chamados de recuperação terciária, agora, podem ser chamados de métodos especiais de recuperação. [2,15]

O desempenho dos métodos de recuperação é medido numericamente pelo chamado *eficiência de recuperação*, a qual se subdivide em: eficiência volumétrica (varrido horizontal e varrido vertical) e eficiência de deslocamento. Para uma boa recuperação é necessário que todas as eficiências sejam altas. [15]

A eficiência de varrido horizontal representa a área do reservatório, percentualmente, invadida pelo fluido injetado até um determinado instante de tempo. O esquema de injeção terá grande influência, assim como a razão de mobilidade entre os fluidos injetado e deslocado e do volume do fluido injetado. A eficiência de varrido vertical representa a área da seção vertical invadida pelo fluido, em termos percentuais. Os fatores que a influenciam são: variação vertical de permeabilidade, razão de mobilidade e o volume injetado. O resultado deste é a eficiência volumétrica; isto é, a relação entre o volume do reservatório invadido pelo volume total injetado. O último parâmetro é a eficiência de deslocamento, que avalia a capacidade do fluido injetado de retirar o óleo dos poros da rocha. Esta última é dependente dos seguintes fatores: das tensões interfaciais entre o fluido injetado, a rocha e os fluidos do reservatório, assim como do volume injetado. [15]

Os *métodos convencionais* são processos mecânicos, sem que haja a interação de forma química ou termodinâmica entre o fluido injetado, o óleo e a rocha reservatório. Ao fluido injetado dá-se o nome de fluido deslocante. Ele tem a função de expulsar o óleo contido na rocha, chamado de fluido deslocado, e ao mesmo tempo preencher o espaço deixado. Em conjunto com o fluido injetado está o projeto de injeção, que é feito a partir dos estudos do reservatório, os quais são dependentes da sua geometria, e do material que compõe e rodeia a jazida. Portanto, o projeto é feito de forma singular e específica para cada campo. [15]

Os fluidos injetados geralmente são água e gás natural, sendo que a água pode ser:

- Água subterrânea, obtida de mananciais por meio de poços perfurados para esse fim;
- Água de superfície, coletada de lagos, rios;
- Água do mar;
- Água produzida, associada à produção do petróleo.

Antes, porém, de ser injetada a água passa por um tratamento para que seja adequada ao reservatório. No entanto, o gás é normalmente injetado no mesmo estado de como foi produzido, sendo processado apenas em alguns casos.

Os métodos especiais de recuperação vêm para atender a lacuna deixada pelos métodos convencionais. A alta viscosidade do óleo e as altas tensões interfaciais são os principais motivos para a baixa eficiência dos métodos convencionais, deixando a maior parte do óleo ainda retido na rocha reservatório.

Se o fluido injetado possuir uma viscosidade menor que a do óleo, este tenderá a passar por caminhos preferenciais, ocupados pela água conata, por exemplo, deixando o fluido com baixa eficiência de deslocamento (Figura 5 a e b). Se as tensões interfaciais forem altas, a capacidade do fluido de deslocar o óleo será muito reduzida. (Figura 5c).

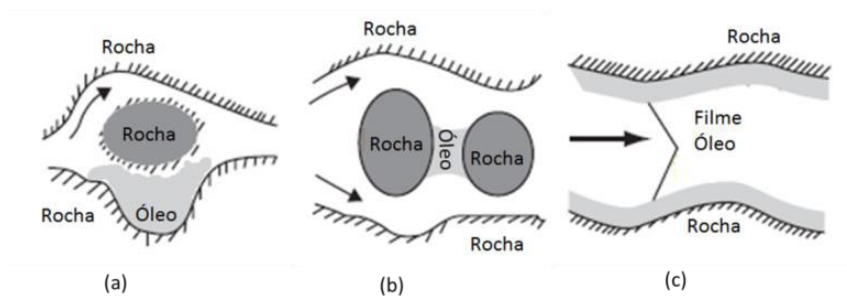


Figura 5 Caminhos preferenciais (a) e (b) alta tensão interfacial (c). Adaptado [2]

Os métodos especiais foram desenvolvidos com o intuito de evitar situações semelhantes a estas descritas acima. Eles podem ser subdivididos em:

- Métodos térmicos

Inicialmente usados em reservatórios cujos óleos são altamente viscosos. Possuem o objetivo de diminuir a viscosidade do óleo contido no reservatório, e com isso aumentar a eficiência de varrido do fluido. Existem duas formas de injeção: a injeção de um fluido já aquecido e a combustão *in situ*. Nesta técnica o calor vai sendo liberado à medida que o fluido chega à rocha.

- Métodos miscíveis

Usados com o objetivo de diminuir as tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo residual. Para tal, é usado um fluido gasoso, cuja tensão seja a menor possível, aumentando assim a eficiência de varrido.

- Métodos químicos

São chamados assim os métodos em que se pressupõe que o fluido injetado terá alguma interação de natureza química com a rocha ou com o óleo residual. Não existe um único objetivo específico como nos outros métodos. Entretanto, o fluido

injetado nessas técnicas é a base de água, do inglês *waterflood*. Fazem parte dos métodos químicos a injeção de polímeros, de tensoativos, de soluções alcalinas e microemulsões.

Há ainda outros métodos que estão em desenvolvimento e que não se enquadram nas subdivisões acima, como o caso de injeção com microrganismos, nanofluidos e ondas eletromagnéticas, por exemplo.

3.1 *Uso de Tensoativos*

Os tensoativos, conhecidos também com surfactantes, um termo que do inglês é uma abreviação para agente ativo de superfície (*surfactant, surface active agent*), são materiais que possuem a capacidade de atuar tanto como adsorventes de sólidos, como em interfaces de misturas líquidas imiscíveis. São moléculas geralmente grandes, que possuem pelo menos duas partes distintas: uma parte polar a qual recebe o nome de cabeça polar, e outra parte apolar, denominada cauda hidrofóbica. Esse caráter anfifílico do surfactante lhe dá as características de adsorvente e de redutor de tensão superficial e interfacial. A Figura 6 ilustra a estrutura geral de um surfactante, utilizando como exemplo o SDS, Dodecil Sulfato de Sódio. [19-21]

A parte responsável pela afinidade do tensoativo em óleos é composta por cadeias hidrocarbônicas lineares ou ramificadas, podendo conter ou não grupos aromáticos. A parte hidrofílica, responsável pela afinidade do surfactante em água, é polar, podendo ser iônica, ou não-iônica. [22]

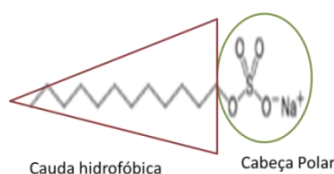


Figura 6 Estrutura do SDS, dodecil sulfato de sódio, que exemplifica o que é surfactante e suas partes.

3.1.1 *Classificação dos Surfactantes*

Os surfactantes podem ser classificados de acordo com a natureza do grupamento polar como iônicos e não iônicos. Se for iônico, ainda há subclassificações, que seguem a característica do íon como: catiônico, aniônico e zwitteriônico. Neste último a sua parte polar possuirá dois tipos acima citados; um par cátion-ânion.

Em recuperação avançada o tipo mais comum de surfactante é o aniônico, no qual com frequência faz-se uso juntamente com uma molécula não iônica como cossurfactante. Surfactantes catiônicos são usados apenas quando a rocha reservatório não é composta por arenitos, uma vez que adsorve consideravelmente em suas paredes, o que diminui a quantidade que entra em contato com o óleo. Os zwiteriônicos são os de custo mais elevado, e possuem maior tolerância à temperatura e salinidade. Há, portanto, uma variedade enorme de surfactantes, e para cada tipo há efeitos que podem prejudicar ou auxiliar seu uso em EOR. [2, 20]

3.1.2 Concentração Micelar Crítica

Uma característica do surfactante é a sua capacidade única em se alojar na interface dos meios água/óleo, água/ar ou óleo/ar. Ele atua como eletrólito típico na forma de monômero e age como redutor de tensão superficial, o qual será discutido adiante. Quando a superfície é saturada com surfactante, este migra para o seu seio e forma agregados, chamados de micelas, expondo a parte solúvel para fora e protegendo a parte insolúvel. A concentração em que isso acontece é chamada de concentração micelar crítica (CMC), cujo valor pode ser obtido por medidas de tensão superficial em diferentes concentrações a uma determinada temperatura e pressão. À medida que a concentração aumenta a tensão superficial diminui até tornar-se constante. A este valor de concentração é atribuído a CMC, pois se entende que a superfície está saturada e toda quantidade adicional de surfactante encontrar-se-á no seio do líquido, conforme ilustra a figura 7. Existem também outras propriedades físicas capazes de determinar a CMC, como: condutância, pressão osmótica, índice de refração. [20,21]

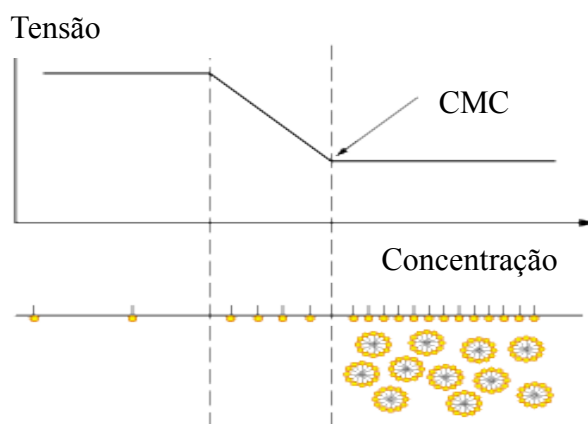


Figura 7 Determinação do valor da CMC através da medida da tensão superficial. Quanto maior a concentração menor a tensão, até o ponto em que se torna constante, nele o valor da CMC é atribuído. (Figura adaptada [23])

3.1.3 Parâmetro Crítico de Empacotamento

O processo de micelização ocorre de forma que a parte insolúvel tenha o menor contato possível com o meio, e ao mesmo tempo, que a repulsão existente entre os grupos polares seja a menor possível. Com isso, o formato que essas micelas assumirão dependerá da razão entre os volumes da parte polar e apolar do surfactante, chamado de parâmetro crítico de empacotamento (CPP) o qual é descrito pela seguinte expressão: [19]

$$\Phi = \frac{V}{a_0 l_c}$$

Equação 7

Em que: Φ é o CPP; V é o volume do segmento hidrofóbico; l_c é o comprimento da cabeça hidrocarbônica; a_0 é a área efetiva da cabeça polar.

O volume do segmento hidrofóbico e o comprimento da cauda hidrocarbônica são característicos do surfactante empregado, porém a área efetiva depende de diversos fatores, os quais serão abordados com maiores detalhes adiante. Quanto menor for o valor da CPP, maior a sua tendência a formar micelas esféricas. À medida que este valor vai aumentando a micela tende a ter o formato de bicamada plana. A figura 8 relaciona o valor da CPP com o formato da micela. Os parâmetros que influenciam a CPP, a área efetiva da cabeça polar pode ser alterada com o meio, pois não depende apenas do tensoativo empregado. Essas condições podem ser:

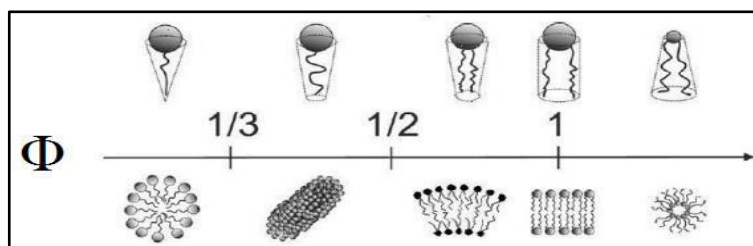


Figura 8 Relação da CPP com o formato da micela [24]

- Salinidade

O aumento da salinidade do meio diminui a atividade da água, isto é, faz com que a hidratação da cabeça polar diminua, pois ocorre uma espécie de competição entre os íons do sal e o grupamento polar.

- Emprego de cossurfactante

A adição de um cossurfactante pode atuar de formas diferentes na CPP. Por exemplo, pode ser adicionado um surfactante de cadeia longa e volume da cabeça polar pequeno. Isto gera um baixo aumento na área efetiva, porém aumenta o volume e tamanho da parte hidrofóbica. Pode acontecer também uma interação entre as cabeças polares, misturando surfactantes iônicos com cargas opostas. A interação existente entre seus grupos funcionais diminuirá a área efetiva do grupo polar, além de aumentar proporcionalmente o volume da cauda hidrofóbica. Em ambos os casos, ocorrerá um aumento do CPP em relação à micela esférica.

3.1.4 Micelas Alongadas

Um surfactante iônico possui a tendência a modelar-se como micela esférica, por consequência das interações de seu grupamento. Contudo, diversos fatores podem alterar a área efetiva da cabeça polar, alterando assim o valor do CPP e com isso, a forma que a micela assumirá.

O aumento da concentração pode gerar um crescimento micelar. Em alguns casos, quando há a formação de micelas cilíndricas, quando há um aumento de concentração, o comprimento pode chegar à ordem de micrometros, enquanto que seu raio transversal permanece na ordem de nanômetros. Nesse estágio, a micela recebe o nome de **micela alongada** (*wormlike micelles*, micela tipo minhoca). Micelas alongadas possuem características similares aos polímeros, mas também possuem a capacidade de se regenerar. Dessa forma podem ser classificadas como “polímeros vivos”. Elevam a viscosidade do meio em varias ordens de grandeza e ainda possuem alta flexibilidade. [19-21,26]

A formação da micela alongada (figura 9) é favorecida por uma cadeia hidrocarbônica longa, conferindo um valor pequeno para o CPP (entre $1/3$ e $1/2$, como mostra a figura 10) e por temperaturas baixas, as quais estão relacionadas ao grau de perturbação do sistema. Quanto maior a temperatura, maior será a agitação das moléculas e mais complicada fica a manutenção do sistema. Entretanto, estes não são os únicos elementos que podem conferir à micela tal característica. [26]

Como a figura 9 ilustra, as micelas alongadas formam redes de entrelaçamento, que aumentam com a concentração e conferem ao fluido um comportamento viscoelástico. Estas

redes são transientes, pois não há junção de cadeia por ligação química em pontos definidos. Ao contrário, os pontos de contato e fricção são feitos e refeitos a todo o momento, quando é atingido o equilíbrio térmico do sistema. Alguns fatores influenciam na formação e estabilidade da micela alongada. São estes os fatores: [19].

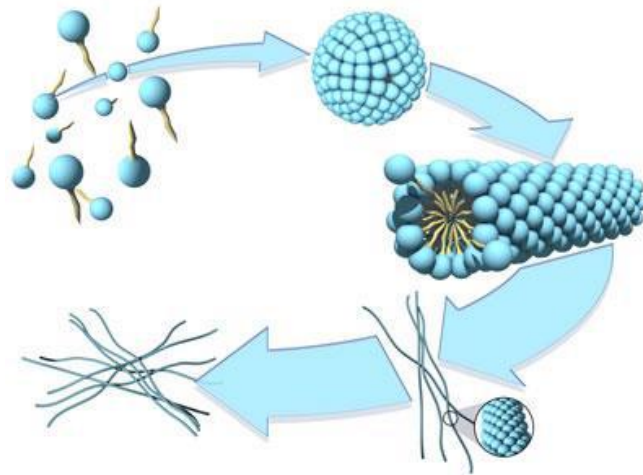


Figura 9 Formação da micela alongada e seu entrelaçamento [25]

- **Salinidade**

Para a maioria dos surfactantes iônicos, em concentrações baixas de sal, a micela não possui seu formato alongado, o que confere ao fluido uma viscosidade de repouso baixa e próxima à do solvente. Com o aumento da concentração, a micela alongada se forma e seus entrelaçamentos aumentam a viscosidade de repouso do meio. Entretanto esse aumento decresce após atingir um valor máximo de viscosidade. Quando a micela atinge seu valor máximo de entrelaçamento, e, portanto a sua maior viscosidade de repouso, e a concentração de sal continua a aumentar, a micela se rearranja de forma a diminuir as repulsões eletrostáticas, formando uma rede interconectada reduzindo o comprimento médio das micelas, o que permite o deslizamento sobre os pontos de conexão, levando a uma diminuição da viscosidade de repouso.

- **Cisalhamento**

As micelas alongadas possuem comportamento pseudoplástico, ou seja, ao serem submetidas a taxas de cisalhamento crescente alinham-se com o fluxo, diminuindo a viscosidade.

- Temperatura

A temperatura geralmente atua como um diminuidor de viscosidade dos fluidos. O aumento da temperatura resulta em um aumento da entropia do sistema, o que dificulta a agregação dos surfactantes e por sua vez a formação da micela alongada e por consequência a diminuição do entrelaçamento, o que resulta na diminuição da viscosidade.

3.1.5 Microemulsões

Microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis, isotrópicos, translúcidos, de dois líquidos imiscíveis, estabilizados por um filme de tensoativos, localizados na interface, conferindo valores ultra baixos de tensão interfacial, e a capacidade de misturar quantidades significativas de líquidos imiscíveis em uma única fase homogênea. O quadro 1 apresenta, de forma sucinta, diferenças entre emulsão e microemulsão. [2, 33-34]

Quadro 1 Diferenças entre emulsões e microemulsões

Emulsões	Microemulsões
Instáveis termodinamicamente	Termodinamicamente estáveis
Separação de fases	
Gotículas de tamanho 1-10 μm	Agregados pequenos na ordem de nanômetros
Sistemas relativamente elásticos	Sistemas altamente dinâmicos
Área interfacial moderadamente grande	Área interfacial bastante grande
Pouco tensoativo é requerido para a estabilização	Grande quantidade de tensoativo é necessária
Pequena curvatura da interface água-óleo	O filme interfacial pode estar altamente curvado

Assim como as emulsões, as microemulsões podem ser do tipo óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O). Há ainda um terceiro tipo, chamado de estrutura bicontínua, em que o volume de fase aquosa é aproximadamente igual ao da fase oleosa. A formação e o tipo de microemulsão dependem de fatores como: natureza dos componentes (tensoativo, cotensoativo, água e fase óleo) e das condições termodinâmicas (temperatura, pressão e a presença de um campo de forças), que em uma determinada proporção se combinam e produzem um filme, o qual é responsável pelos valores reduzidos de tensão interfacial. [29,33]

Do ponto de vista estrutural, as microemulsões podem formar: gotículas de óleo em água, gotículas de água em óleo, misturas randômicas bicontínuas, gotículas ordenadas e misturas lamelares com ampla faixa de equilíbrio entre elas e com excesso de fase oleosa e/ou aquosa. Os sistemas microemulsionados apresentam tensões interfaciais ultra baixas, e por esta razão são de grande interesse em EOR, uma vez que contribuem significativamente com o aumento da eficiência de deslocamento de óleo.

3.2 Nanofluidos para a Recuperação Avançada

A nanotecnologia, que envolve fabricação, manipulação e controle de nanomateriais, está em pleno crescimento e possui potencial revolucionário em muitos segmentos da indústria, em especial a de petróleo e gás. Nanofluidos são fluidos que contém nanomateriais em sua formulação desempenhando alguma função específica, que é decorrente das dimensões nanométricas do material utilizado. Esses sistemas tem atraído a atenção de pesquisas na elaboração de fluidos com alta eficiência para o uso em EOR. [18]

Com funções diversas, cada vez mais as nanopartículas estão sendo desenhadas e desenvolvidas, seja para se fixarem na superfície da rocha, alterando a molhabilidade desta, ou para nanocompostos formadores de hidrogéis, que modificam a viscosidade de equilíbrio a uma simples mudança no cisalhamento. [35-36]

Nanoestruturas contendo metais de transição suportados, com propriedades magnéticas, vêm sendo estudados visando o aumento da superfície específica de adsorção, seletividade catalítica, e diminuição da aglomeração e do intervalo de tamanho. Para isso, cada vez mais são pesquisadas novas sínteses de nanopartículas que satisfaçam os objetivos acima explicitados. Dentre os novos métodos de obtenção de nanopartículas destaca-se a funcionalização, tendo em vista que a incorporação de grupos funcionais a uma nanopartícula tanto pode agregar novas propriedades como pode acarretar em uma melhora das já existentes. [37-38]

3.3 Polímeros

Um polímero é uma macromolécula constituída por pequenas unidades químicas repetidas, denominadas de meros. O uso de polímeros em EOR está diretamente associado à melhora da eficiência de varrido do fluido injetado sob a rocha reservatório. Para esse fim, o

polímero deve possuir as seguintes características como: estabilidade térmica, baixo teor de adsorção na rocha, ser um bom viscosificante e apresentar baixa reatividade. [2,20]

As características que o polímero possui dependem diretamente dos grupos funcionais presentes nos meros, do grau de polimerização e da sua estrutura, que pode ser linear, ramificada, ou reticulada (*cross-linked*). Quando um polímero é formado a partir de dois ou mais monômeros, é chamado de copolímero. De acordo com a organização dos meros na estrutura dos copolímeros, estes podem ser classificados como aleatórios, alternados, em bloco ou enxertados (*graftizados*). A figura 10 ilustra os diferentes tipos de distribuição dos meros em um copolímero. [20]

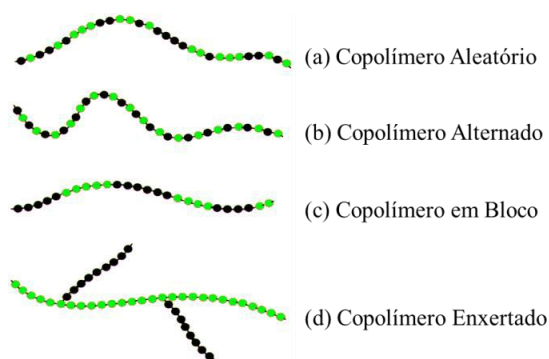


Figura 10 Tipos de copolímeros [20]

Alguns polímeros possuem a característica de responder a determinados estímulos externos, tais como: pH, temperatura, força iônica do meio, campo elétrico ou magnético, luz, entre outros. Isso confere aos polímeros uma vasta gama de aplicações. Polímeros que respondem a mudanças de temperatura são classificados como polímeros termossensíveis.

Há polímeros termossensíveis que quando em solução, ao ser atingida uma determinada temperatura, chamada de crítica, alteram subitamente o estado de solvatação e consequentemente, o aspecto da solução. Nestes casos, a conformação da macromolécula se altera com a temperatura, reduzindo o momento de dipolo resultante e consequentemente sua solubilidade. Esta transição é reversível, sendo dependente do balanço hidrofílico-hidrofóbico, da arquitetura das macromoléculas, do tipo de monômeros que constituem o copolímero, e da natureza dos grupos terminais. A figura 11 ilustra a mudança de conformação que o polímero sofre em resposta a uma alteração da temperatura.

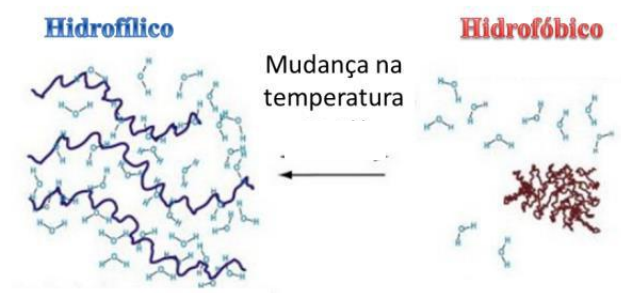


Figura 51 Comportamento do polímero em relação à mudança de temperatura. [20]

2. 4 Borrás Ácidas: uma fonte renovável

A principal fonte para a geração de biocombustíveis são os óleos vegetais. Atualmente, eles são o principal produto extraído de plantas, sendo seu maior uso para produtos alimentícios. [39,43]

Nos últimos 30 anos ocorreram um acelerado aumento na produção e consumo de óleos vegetais, cerca de 400 %. O óleo mais produzido no Brasil é o óleo de soja, porém este quadro está mudando. Já no contexto mundial o óleo mais produzido é o de palma, que no Brasil grande parte é importada. Segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE) a produção nacional dos óleos vegetais na safra 2013/2014 deve atingir 7,4 milhões de toneladas. Na safra anterior foram produzidas 6,8 milhões de toneladas. [39,40]

Apesar da maior parte da demanda dos óleos vegetais ser para fins alimentícios, a utilização dos óleos para a produção de biodiesel está em constante crescimento. Das diversas fontes utilizadas, a que possui maior produtividade de óleo por hectare cultivado é a palma ou dendê, como é nacionalmente conhecido. [40]

A extração do óleo vegetal bruto é feita por métodos físicos ou químicos, como a prensagem da oleaginosa e a extração por solvente. O processo de refino para a retirada de impurezas passa por remoção de solvente, degomagem, branqueamento, desodorização e desacidificação. Esse último retira os ácidos graxos livres que prejudicam a estabilidade do produto. Ao final de cada processo o rejeito obtido é chamado de borra. [40,41]

Os constituintes principais dos óleos vegetais são os triacilgliceróis. Em seguida vêm: mono e diacilgliceróis e por último os ácidos graxos livres. A composição varia de acordo com cada oleaginosa. [41]

Com o número cada vez mais crescente da produção de óleo vegetal, os resíduos gerados são igualmente crescentes. Desse modo, o desenvolvimento de novos produtos que possam absorver tais rejeitos e assim diminuir os custos da produção de óleos vegetais deverá fortalecer esse segmento industrial.

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e procedimentos experimentais utilizados para a realização deste trabalho. Os procedimentos foram divididos em quatro partes, a saber: Síntese e Caracterização, Ensaios Reológicos, Medidas de Tensão Interfacial, Testes específicos para EOR.

3.1 Síntese e Caracterização

Esta seção está subdividida de acordo com cada síntese realizada.

3.1.1 Síntese dos Surfactantes

Sintetizaram-se tensoativos do tipo zwitteriônico partindo de borras ácidas. As quais são formadas em sua maioria por ácidos graxos diversos, cuja composição varia de acordo com o tipo de oleaginosa. Neste trabalho foram utilizadas quatro fontes diferentes: soja, palma, coco e mamona. Suas composições estão presentes nas tabelas de 1 a 4. Cada estrutura é apresentada em função do número de átomos de carbono e do número de insaturações de cada cadeia hidrocarbônica.

A reação e o procedimento para a síntese dos surfactantes foram adaptados do trabalho de Yujun Feng [46], na qual são utilizados ácidos graxos de cadeia longa para a produção de alquilamidossulfobetainas (AASB). A obtenção desses surfactantes ocorre através de uma transformação realizada em duas etapas, com a formação de uma amidoamina (AA) na primeira. A figura 12 ilustra o esquema geral da reação. Os produtos formados nas duas etapas foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e por ^1H RMN.

Tabela 1: Composição percentual média da Borra Ácida do Óleo de Soja. [41]

ÁCIDO GRAXO	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
-	C<14	< 0,1
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Ácido Esteárico	C18:0	1,4 - 5,5
Ácido Oleico	C18:1	19,0 - 30,0
Ácido Linoleico	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico	C18:3	4,0 - 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 1,0
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5

Tabela 2: Composição percentual média da Borra Ácida do Óleo de Palma [41]

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Láurico	C12:0	< 0,4
Ácido Mirístico	C14:0	0,5 - 2,0
Ácido Palmítico	C16:0	35,0 - 47,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,6
Ácido Estearico	C18:0	3,5 - 6,5
Ácido Oleico	C18:1	36,0 - 47,0
Ácido Linoleico	C18:2	6,5 - 15,0
Ácido Linolênico	C18:3	< 0,5
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0

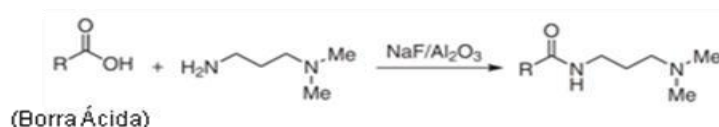
Tabela 3: Composição percentual média da Borra Ácida do Óleo de Coco [41]

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Caprílico	C8:0	2,6 - 7,3
Ácido Cáprico	C 10:0	1,2 - 7,3
Ácido Láurico	C12:0	40,0 - 55,0
Ácido Mirístico	C14:0	11,0 - 27,0
Ácido Palmítico	C16:0	5,2 - 11,0
Ácido Estearico	C18:0	1,8 - 7,4
Ácido Oleico	C18:1	9,0 - 20,0
Ácido Linoleico	C18:2	1,4 - 6,6

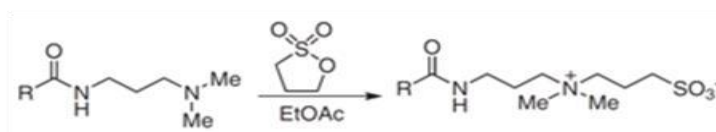
Tabela 4: Composição percentual média da Borra Ácida do Óleo de Mamona [41]

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Palmítico	C16:0	01 - 02
Ácido Estearico	C18:0	0,9 - 02
Ácido Dihidroxiesteárico		01
Ácido Oleico	C18:1	2,9 - 06
Ácido Linoleico	C18:2	03 - 05
Ácido Linolênico	C18:3	0 - 0,5
Ácido Behênico	C22:0	2,1
Ácido Ricinoleico		88

Primeira Etapa



Segunda Etapa

**Figura 12 Esquema reacional, em duas etapas, para a obtenção de amidoaminas e posteriormente alquilamidossulfobetainas oriundas de borras ácidas. Adaptado [46]**

3.1.1.1 Síntese das Amidoaminas

Na primeira etapa, 200 mmol de borra ácida, 400 mmol de *N,N*-dimetil-1,3-propanodiamina (DMPDA) (Aldrich) e 7,14 mmol (0,3 g) de fluoreto de sódio (utilizado como catalisador da reação) (Vetec), foram adicionados em um balão de três entradas. A mistura reacional foi mantida em temperatura constante de 165 °C e mantida sob agitação magnética. Durante esse período, a água obtida como coproduto foi absorvida continuamente por óxido de alumínio em um *solvent still-head*, acoplado ao balão. As quantidades de cada borra utilizadas são apresentadas no quadro 2, assim como o processo de purificação que foi realizado, de forma distinta para cada amidoamina sintetizada. Os solventes utilizados na purificação foram da Aldrich.

Quadro 2 Processo de purificação utilizado em cada amidoamina sintetizada.

Borra Ácida	Massa de borra utilizada (g)	Código da Amidoamina	Purificação
Soja	55,3	AA-S	Diluição do meio em hexano e lavagem com solução saturada de NaCl. Rotaevaporando a fase orgânica em seguida a 65 °C. Estufa 24 horas a 80 °C.
Coco	43,0	AA-C	Filtração a vácuo seguida de rotaevaporação a 135 °C. Estufa 24 horas a 80 °C.
Palma	54,0	AA-P	Diluição do meio em hexano e lavagem com uma mistura de solução saturada de NaCl e i-propanol. Rotaevaporando a fase orgânica em seguida a 65 °C. Estufa 24 horas a 80 °C.
Mamona	59,0	AA-M	Diluição do meio com clorofórmio e lavagem com solução saturada de NaCl. Rotaevaporando em seguida a 50 C. Estufa 24 horas a 80 °C.

3.1.1.2 Síntese das Alquilamidossulfobetainas

Na segunda etapa da síntese, 20 mmol da amidoamina formada na primeira etapa, 30 mmol (3.66 g) de 1, 3-propanossultona (Aldrich) e 100 mL de acetato de etila (Aldrich) foram adicionados a um balão de uma entrada. A mistura reacional foi refluxada a 80 °C por 10 h e mantida sob agitação magnética constante. O precipitado formado foi filtrado sob pressão reduzida com funil de Büchner e lavado com acetato de etila (3 x 200 mL) e éter dietílico (3 x 100 mL), sucessivamente. O produto foi seco em estufa a 40°C por 24 h. O quadro 3 informa as amidoamina utilizadas, as massas utilizadas e os códigos dos produtos formados em cada caso, respectivamente.

No caso do produto obtido a partir da borra de mamona, não houve precipitação, como nos demais. Desse modo, o meio reacional foi rotaevaporado e lavado com éter dietílico.

Quadro 3 Códigos utilizados para as amidoaminas e alquilamidossulfobetáinas; massas de amidoamina utilizadas.

Amidoamina Utilizada	Quantidade (g)	Código do produto formado
AA-S	7,3	AASB-S
AA-C	6,0	AASB-C
AA-P	7,1	AASB-P
AA-M	7,6	AASB-M

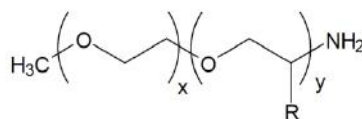
3.1.2 Cationização do Copolímero Termossensível

Com o objetivo de desenvolver nanopartículas modificadas com segmentos capazes de interagir com o interior das micelas alongadas, modificou-se um copolímero comercial de modo a torná-lo catiônico. Esse copolímero catiônico seria acoplado posteriormente a nanopartícula de sílica (NS), através de uma interação eletrostática, gerando assim o produto desejado.

3.1.2.1 Caracterização do Copolímero

Polieteramina é uma classe de produtos que contêm aminas primárias ligadas à extremidade de um poliéter, cuja estrutura é baseada em óxido de propileno (PO), óxido de etileno (EO) ou uma mistura dos dois. Denominou-se monoamina, a polieteramina que possui o grupamento amino em apenas uma de suas extremidades.

As monoaminas podem sofrer reações de típicas de aminas, o que possibilita uma série de transformações. Os copolímeros utilizados neste trabalho, cuja estrutura geral é apresentada na figura 13, são termossensíveis, uma vez que apresentam temperatura de *cloud point* (ponto de névoa).



R= H for (EO), or CH₃ for (PO)

Figura 13 Estrutura geral do copolímero termossensível utilizado

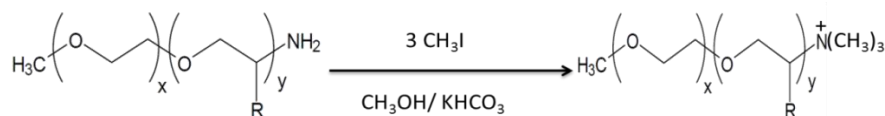
A tabela 5 apresenta as monoaminas utilizadas, sua razão EO/PO, massa molar e ponto de névoa.

Tabela 5 Características dos copolímeros utilizados: razão molar EO/PO, massa molar e temperatura de névoa.

Monoamina	Razão Molar PO/EO	Massa Molar (g/mol)	Ponto de Névoa (°C)
CpM600	9/1	600	45
CpM1000	3/19	1000	80
CpM2000	10/31	2000	92

3.1.2.2 Reações de Cationização

A reação de cationização do copolímero seguiu o procedimento descrito por C. M. Francis [47] para cationização de aminas, em que é adicionado a um balão: 16,0 mmol (1,0 mL) de iodeto de metila (CH_3I) (Aldrich), 9,98 mmol (1,0 g) de Bicarbonato de Potássio (KHCO_3) (Vetec) e 1,00 mmol de amina dissolvida (Hunstman) em 20,0 mL de metanol (Aldrich). A reação acontece em temperatura ambiente em agitação magnética durante 24 horas. A purificação foi realizada através de uma filtração a pressão reduzida, seguida de rotaevaporação a 60 °C. Em seguida, o produto foi colocado para secar em estufa a 40 °C durante 24 horas. A figura 1 ilustra o esquema geral da reação.

**Figura 1 Esquema geral das reações de cationização**

O procedimento realizado foi o mesmo para todas as monoaminas. Os produtos das reações foram caracterizados por espectroscopia de ^1H RMN e receberam o seguinte código: CpC seguido do peso molecular da amina que o originou, por exemplo: a amina CpC600 tem sua origem na amina CpM600.

3.1.3 Funcionalização da Nanopartícula de Sílica

O objetivo dessa parte do trabalho é funcionalizar nanopartículas de sílica (NS) (Aldrich) através de um acoplamento desta com os diferentes copolímeros cationizados, para que em etapas posteriores as nanopartículas modificadas possam ser utilizadas juntamente com sistemas de micelas alongadas, formando uma rede associativa mista, de melhor desempenho.

O acoplamento que ocorre entre a NS e o CpC, acontece em meio aquoso, podendo ser facilitado pela presença de eletrólitos e/ou se o pH do meio for básico. A quantidade desejada

de NS foi pesada e em seguida era sonicada em meio aquoso até a dispersão. Por último era adicionado o CpC, colocando-se novamente o sistema em ultrassom.

Uma forma de evidenciar a interação eletrostática que ocorre entre a NS e o CpC é feita por espalhamento dinâmico de luz (DLS), através do equipamento ZetaSizer Nano. Com esse equipamento, é possível medir o tamanho de partículas e moléculas (de escala nanométrica) o potencial zeta, bem como a mobilidade eletroforética.

Quando uma partícula carregada está suspensa em um líquido, íons de carga oposta, presentes no líquido, são atraídos para a superfície da partícula em suspensão. Quanto mais próximo da superfície, mais forte a ligação. Os íons mais afastados, que possuem as interações mais fracas, formam uma camada difusa ao redor da partícula. Existe, então, um potencial entre a superfície das partículas e o líquido dispersante chamado potencial zeta. Este potencial depende da distância entre a partícula e a camada difusa. [48]

O potencial zeta é medido pela combinação das técnicas de medição: eletroforese e laser Doppler. Este método mede a velocidade que a partícula se move pelo líquido quando um campo elétrico é aplicado. E, conhecendo a viscosidade e a constante dielétrica do meio é possível determinar o potencial zeta. O potencial zeta de um sistema coloidal indica a tendência deste a flocular. [48]

Um dos fatores de maior influência no potencial zeta é o pH. Se uma partícula em suspensão possuir um potencial zeta negativo, e se o meio for basificado, quanto mais básica a suspensão ficar, mais as partículas tenderão a adquirir uma carga negativa. O ponto no qual o sistema experimenta um potencial zeta nulo é chamado de ponto isoelétrico, que normalmente é um ponto onde o sistema coloidal é menos estável. [48]

Com o objetivo de verificar a influencia do pH na estabilidade das suspensões de nanopartículas, foi preparada uma série de sistemas, variando o seguinte:

1. Proporção entre a NS e o CpC.
2. pH, mantando-se constante a razão NS/CpC
3. Forma de preparo das soluções, mantendo fixos o pH e a razão NS/CpC.

Com objetivo de comparação, também foram preparados sistemas utilizando com apenas. Foram realizadas medições de: tamanho de partícula, potencial zeta e mobilidade

eletroforética. As análises foram realizadas no equipamento da Malvern, Zetasizer Nano, em temperatura constante e igual a 25 °C.

3.1.3.1 Variação entre a proporção da nanosílica e o copolímero cationizado

Foram formulados sistemas contendo NS e CpC, sendo as proporções apresentadas na tabela 6, todas para volume constante e igual a 20,0 mL de água destilada. Nesta etapa foram utilizados os copolímeros: CpC 600 e CpC 1000, mantendo-se constante a concentração de NS, variando-se apenas a concentração dos copolímeros.

Tabela 6 Variação da proporção entre NS e de CpC

Sistema	NS (%m/v)	CpC (%m/v)
1	0,1	0,05
2	0,1	0,1
3	0,1	0,2
4	0,1	0,4
5	0,1	0,8

3.1.3.2 Variação do pH

Nesta etapa foram formulados sistemas com proporção constante entre NS e CpC de 1:1, volume de água destilada constante, igual a 20 mL, e 0,2% m/v de NS/CpC (isto é, mistura contendo 0,1% NS e 0,1% CpC). Em cada sistema foram medidos o potencial zeta, a mobilidade eletroforética e o tamanho de partícula. Os valores de pH utilizados no preparo dos sistemas foram: 4, 6 a 10 para o CpC 1000 e entre 6 a 12 para o CpM 600.

3.1.3.3 Variação na forma de preparo

Seis amostras foram formuladas, a fim de verificar a influência do preparo na estabilidade e no valor do potencial zeta. A descrição de como cada amostra foi preparada se encontra no quadro 5 no capítulo de Resultados e Discussões. Esse teste foi realizado com os copolímeros CpC 1000 e CpC 600.

3.2 Ensaios Reológicos

Foram realizadas análises reológicas em modo rotacional e oscilatório. De modo a estudar os efeitos da variação de presença de cossurfactante, temperatura, concentração e adição de óleo em sistemas contendo os surfactantes, utilizou-se um reômetro Haake RS1 com geometrias do tipo cone placa (HC60/2 Ti) e cilíndrica (DG43 Ti). Da mesma forma, foi

também analisado o efeito da variação da concentração de cálcio e da adição das nanopartículas de sílica funcionalizadas com o copolímero cationizado (NSCPC).

Todos os testes foram realizados em solução salmoura contendo 1.000 ppm CaCl_2 , 1.000 ppm MgCl_2 , 30.000 ppm NaCl , denominada água do mar sintética. Para simular o óleo de reservatório, foram utilizadas soluções com diferentes proporções de tolueno e heptano (heptol). Foram também utilizadas *n*-parafina, e uma amostra de Petróleo retirada da bacia de Campos, interior do estado do Rio de Janeiro.

3.2.1 Adição de Cossurfactante

Para avaliar o efeito da adição de um cossurfactante no comportamento dos sistemas, foram preparadas soluções, em salmoura, com contração total de surfactante igual a 2% m/v, e volume de 20,0 mL. O cossurfactante utilizado foi o dodecilsulfato de sódio (SDS). Os testes foram realizados a 25 °C, e o intervalo da taxa de cisalhamento variou de acordo com a amostra. Foram preparadas as seguintes soluções, descritas na tabela 7.

Tabela 7 Sistemas preparados para avaliação do efeito da adição de SDS aos sistemas contendo as alquilamidossulfobetainas (AASB)

	A	B	C	D	E	F	G
AASB (% m/v)	2,0	1,6	1,2	1,0	0,8	0,4	0,0
SDS (% m/v)	0,0	0,4	0,8	1,0	1,2	1,6	2,0

Para cada AASB sintetizada foi preparado um conjunto de sistemas (A a G). Os sistemas que obtiveram os melhores resultados foram selecionados para continuar com estudo dos efeitos.

3.2.2 Temperatura

Foram realizados dois conjuntos de ensaios com variação de temperatura. No primeiro conjunto foram obtidas curvas de viscosidade contra taxa de cisalhamento de amostras em diferentes temperaturas: 10 °C, 25 °C, 50 °C e 70 °C. O intervalo de taxa de cisalhamento variou de acordo com a amostra, entre 0,001 – 1000 s^{-1} . Este ensaio foi realizado com as melhores misturas apresentadas.

Já o segundo conjunto foi realizado a uma taxa de cisalhamento constante, 100 s^{-1} , variando-se a temperatura, de 10 °C a 70 °C, em um mesmo experimento, o qual foi realizado no modo de rampa de aquecimento.

3.2.3 Concentração

Este ensaio é feito a fim de verificar em que concentração de surfactante ocorre o entrelaçamento micelar, característico de sistemas de micelas alongadas. Define também a transição entre o regime diluído e o semi-diluído.

Para realizar o estudo da variação da viscosidade em função da concentração do tensoativo, foram preparadas soluções de 0,010 – 4,00 % m/v. A temperatura em que os testes foram realizados foi constante e igual a 25 °C. As amostras foram analisadas no modo rotacional. Os sensores DG43Ti e HC60/2°Ti foram utilizados para a realização deste experimento, de acordo com a viscosidade de cada amostra.

3.2.4 Adição de óleo

Esse ensaio foi realizado a fim de verificar a variação da viscosidade do fluido de recuperação quando este entra em contato com o óleo, de modo a simular o que ocorreria mediante o contato do fluido viscosificante injetado frente ao óleo presente no reservatório. Para isso, foram adicionadas aos sistemas contendo os surfactantes *n*-parafina. Essas misturas foram analisadas em reômetro em modo rotacional, com temperatura constante e igual a 25 °C. Os dados foram comparados com as amostras sem o óleo.

3.2.5 Adição de nanossílica funcionalizada

Os sistemas que se destacaram durante os ensaios anteriores foram selecionados para testes com adição de nanossílica funcionalizada (NSCpC). Esta etapa do estudo foi dividida em partes, a fim de determinar a influência dessa adição no comportamento reológico dos sistemas.

Na primeira etapa, para uma mesma concentração de surfactantes, a uma temperatura constante e igual 25 °C variou-se o grau de complexação das nanopartículas (razão entre o copolímero e a nanossílica). Na segunda etapa, já com o grau de complexação definido, variou-se a concentração do complexo NSCpC. Após a realização de uma série de medidas no reômetro, o melhor conjunto foi selecionado para então dar prosseguimento aos estudos deste trabalho. Escolheu-se, portanto, apenas um surfactante com um determinado grau de complexação NSCpC.

3.3 Medidas de tensão

Para a realização das medidas de tensão foi utilizado o tensiômetro *Spinning Drop* (gota giratória), na qual uma gota é inserida em um tubo horizontal contendo Nujol. Um movimento de rotação é então estabelecido no tubo. A gota então se deforma e pára quando as forças de tensão e a força centrífuga são equilibradas. Um dispositivo que processa imagens capturadas mede o formato da gota quando essa atinge o equilíbrio. A grande vantagem desse método é que ele gera medidas precisas de tensão mesmo quando estas são inferiores a 10^{-2} mN/m. O equipamento utilizado era da marca Dataphysics SVT 20N.

A concentração micelar crítica (CMC) foi estimada através dos valores de tensão interfacial obtidos para sistemas em diferentes concentrações de surfactante. As soluções foram preparadas com a água do mar sintética, e a faixa de concentração utilizada foi de $5,0 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-1}$ %m/v. O ensaio foi realizado a uma temperatura igual a 25 °C. O óleo utilizado para os testes foi o Nujol, que consiste em uma mistura de hidrocarbonetos líquidos obtidos do petróleo.

3.4 Testes Específicos para EOR

Foram realizados ensaios de deslocamento em meio poroso a fim de avaliar o caráter tensoativo e o caráter viscosificante de fluidos desenvolvidos utilizando os surfactantes sintetizados. Para avaliar o efeito autoregenerativo das micelas, foi realizado o ensaio de degradação mecânica por cisalhamento em capilar. Como forma de comparação, foram utilizados fluidos controle contendo produtos comerciais. Esses ensaios foram realizados no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes), localizado na ilha do Fundão no estado do Rio de Janeiro, sob a supervisão da engenheira de petróleo Lua Selene S. Almeida.

Primeiramente são apresentadas as características das rochas e dos fluidos utilizados nos ensaios. Em seguida são descritos os ensaios realizados.

3.4.1 Rocha

Na tabela 8 se encontram as propriedades das amostras rochas de afloramento Berea, as quais foram preparadas com o objetivo de trabalhar com um conjunto mais homogêneo possível. A tabela também contém as pressões de confinamento, as quais foram utilizadas para obtenção das propriedades da rocha e ainda para os ensaios de deslocamento em meio poroso.

Tabela 8 Propriedades das rochas utilizadas

Código da Amostra	Pressão de Confinamento (psi)	Permeabilidade Absoluta (mD)	Porosidade Efetiva (%)	Comprimento (cm)	Diâmetro (cm)	Condição das análises
		K _{abs}	Φ			
N1	1500	126,4	18,2	6,10	3,84	Laboratório
N2	1500	159,1	19,6	6,24	3,84	
N3	1500	143,8	19,0	6,17	3,84	
N4	1500	171,2	19,5	6,45	3,84	
N5	1500	130,5	18,4	6,15	3,84	Semirreservatório
N6	1500	152,5	19,2	6,04	3,84	
N7	1500	141,3	19,0	6,07	3,84	
N8	1500	139,0	18,7	6,30	3,84	

3.4.2 Fluidos

Para simular o petróleo, foram utilizadas duas misturas nos ensaios realizados. Em ambos os casos a viscosidade dos fluidos foi equivalente. Nos ensaios laboratoriais a mistura utilizada foi de óleo mineral: 64% de EMCA ($2,52 \times 10^{-2}$ Pa.s à 21 °C) com 36% de UNIPAR ($1,20 \times 10^{-3}$ Pa.s à 21 °C). Já nos ensaios de condições de semirreservatório, a mistura utilizada foi de 70% de óleo morto (óleo pesado, destilado, obtido do alcatrão) e 30% de cicloexano, que é utilizado para igualar a viscosidade do óleo morto com o óleo “vivo”. Os valores de viscosidade e densidade dos fluidos utilizados nas análises estão presentes na tabela 9. Foram realizadas medias de tensão interfacial do fluido teste com os óleos utilizados nestes ensaios. Tais medidas foram realizadas no mesmo equipamento que o da determinação da CMC.

A salmoura sintética utilizada era composta de: 1,1083% m/v de NaCl, 0,208% m/v de MgCl₂ e 0,343% m/v de CaCl₂. Esta água foi utilizada para saturação inicial dos plugues, para injeção de água, e para preparação de todas as soluções de teste ou controle utilizadas nos ensaios específicos de EOR.

3.4.2.1 Ensaio de *recuperação da viscosidade*

Foram realizados ensaios de recuperação de viscosidade em duas temperaturas distintas: 25 e 50 °C. Nestes ensaios, soluções contendo surfactantes em concentração total de 0,3% m/v eram submetidas a taxas de cisalhamento específicas, sendo então mantidas em repouso por

uma hora. Em sequência, eram novamente submetidas às mesmas taxas. Esses ensaios reológicos foram realizados no reômetro Haake Mars 3, utilizando o rotor Double Gap DG-41.

Tabela 9 Fluidos Utilizados nas Análises

Fluidos		
Composição da água	Salmoura Sintética	
Composição do óleo mineral	84% UNIPAR+16%EMCA	
Densidade da água de formação (g/cm ³)	1,02	@ 23 °C
Densidade do óleo mineral (g/cm ³)	0,77	@ 23 °C
Viscosidade da água de formação (mPa)	1,01	@ 23 °C
Viscosidade do óleo mineral (mPa)	2,14	@ 23 °C
Razão de viscosidade ambiente	2,12	@ 23 °C
Viscosidade da água res (mPa)	0,51	@ 60 °C
Viscosidade do óleo res (mPa)	3,77	@ 60 °C
Razão de viscosidades res	7,39	@ 60 °C

3.4.2.2 *Sistemas Controle*

O surfactante comercial PETROSTEP®SB (cocoamidopropil hidróxi-sulfobetaína) foi utilizado no preparo de um sistema controle para avaliar o caráter tensoativo das AASB sintetizadas neste trabalho. Para isso, foi preparada uma solução em salmoura sintética (descrita na seção 3.4.2) com concentração total igual a 0,3% m/v.

O polímero comercial AN-125, por sua vez, foi utilizado como no preparo de sistemas controle para a avaliação do caráter viscosificante das amostras. Dois sistemas foram preparados em salmoura sintética, e as concentrações estimadas em dados de literatura (Lee, 2009), tal que no:

- Sistema um: a solução atingisse viscosidade equivalente a do fluido de teste para deslocamento em meio poroso e se aproximasse do comportamento Newtoniano;
- Sistema dois: a solução atingisse viscosidade equivalente à dos sistemas formulados contendo as micelas alongadas utilizadas no ensaio de cisalhamento em capilar (descrito no item 3.4.4).

O polímero AN-125 consiste em um copolímero de acrilamida parcialmente hidrolisada e 2-acrilamida2-metilpropanossulfonato de sódio. Suas propriedades são apresentadas no quadro 4.

Quadro 4 Propriedades do polímero AN-125.

Polímero	Tipo	Massa Molar	Grau de Hidrólise	Fabricante	Solução diluída para descolamento em meio poroso- Sistema 1			Solução diluída para descolamento em capilar- Sistema 2		
					Concentração (ppm)	Viscosidade		Concentração (ppm)	Viscosidade	
						7,4 s ⁻¹	100 s ⁻¹		7,4 s ⁻¹	100 s ⁻¹
AN-125	AMPS	8000.000 Da	25 ~30 %	SNF Floeager®	500	2,29	1,90	1700	9,56	6,48
Fluido Teste					3000	2,54	2,20	3000	14,9	5,42

3.4.3 Ensaios em meio Poroso

3.4.3.1 Em condições de laboratório

Neste conjunto de análises, as amostras de rocha eram inicialmente limpas, e então saturadas com água de formação. Posteriormente, eram centrifugadas com a mistura de óleo mineral até a condição de swi, isto é, quando a saturação de água é irreduzível. Nesse estágio, a permeabilidade relativa da rocha ao óleo mineral era medida. As injeções foram realizadas sob vazão constante de 0,5 cc/min, ou 7 ft/d, a 25°C e pressão atmosférica. O procedimento nas condições de laboratório teve duas avaliações diferentes: do caráter tensoativo e do caráter viscosificante do fluido teste, que foi escolhido a partir do estudo dos efeitos realizado previamente em reômetro.

A avaliação do caráter tensoativo do fluido foi realizada através da injeção de salmoura sintética até ser atingida a saturação residual de óleo. O efeito é observado pela estabilização do diferencial de pressão no plugue de rocha. Em seguida é feita a injeção do fluido teste na amostra N1 e do surfactante comercial na amostra N4. Após um volume total de 100 ml de fluido injetado, contabilizou-se a produção incremental de óleo devida a cada um dos fluidos.

A avaliação do caráter viscosificante foi realizada através da injeção do fluido teste e do polímero comercial nas amostras N2 e N3, respectivamente, a partir do Swi. A concentração do polímero comercial foi escolhida de forma tal que, ambos os fluidos tivessem comportamento reológico equivalente, e assim sofressem a mesma tensão de cisalhamento

dentro do meio poroso. Após um volume total de 100,0 mL de fluido injetado, contabilizou-se a produção total de óleo devida a cada um dos fluidos. N1, N2 N3 e N4 são amostras de rocha de afloramento Berea, cujas propriedades estão descritas na Tabela 8.

3.4.3.2 *Em condições de semirreservatório*

Neste conjunto de análises as amostras eram inicialmente limpas, e então saturadas com água de formação. Posteriormente eram centrifugadas com a mistura de óleo morto e cicloexano até a condição de swi. Em seguida, as amostras eram levadas para o envelhecimento com a mistura de óleo morto e cicloexano a 60 °C em células de 200 psi de pressão de poros. Era então realizada a medida da permeabilidade efetiva ao óleo. As injeções foram realizadas sob vazão constante de 0,50 cc/min, ou 7,00 ft/d, a 60 °C. O procedimento nas condições de laboratório teve duas avaliações diferentes: do caráter tensoativo e do caráter viscosificante do fluido teste.

A avaliação do caráter tensoativo do fluido foi realizada através da injeção de salmoura sintética até ser atingida a saturação residual de óleo. Na amostra de rocha N5 foi injetado o fluido teste (contendo a AASB-P) e na amostra N6 (tabela 8) o fluido contendo o surfactante comercial PETROSTEP®SB. Já a avaliação do caráter viscosificante foi feita pela injeção tanto do fluido teste quanto do fluido contendo o polímero comercial (NA-125), nas amostras de rocha N7 e N8 (tabela 8), respectivamente. Foi utilizada a concentração de polímero que resultasse em um comportamento reológico semelhante ao do fluido teste, para fins de comparação. Após um volume total de 100,0 mL de fluido injetado, contabilizou-se a produção incremental de óleo devida a cada um dos fluidos.

3.4.4 *Estabilidade em Mecânica Capilar*

O objetivo deste ensaio é avaliar a perda de viscosidade que ocorre durante o processamento e injeção de fluidos viscosificantes. Essa perda é causada por esforços cisalhantes aplicados durante o escoamento em tubulações. No experimento, o fluido é depositado em um recipiente de aço inox, a partir do qual é escoado por um capilar de diâmetro conhecido. Para tal, o recipiente é pressurizado com gás N₂, à temperatura ambiente. O efluente é então coletado, e sua viscosidade medida e comparada com a solução original. A diferença de viscosidade é o indicador de degradação.

4. Resultados e Discussão

Assim como o capítulo anterior, este está organizado em quatro grandes partes, nas quais serão discutidos os resultados dos experimentos realizados no presente trabalho.

4.1 Síntese e Caracterização

4.1.1 Caracterização das alquilamidossulfobetainas sintetizadas

4.1.1.1 Espectrometria de ^1H RMN

O espectro de ^1H RMN da borra ácida extraída do óleo de coco, assim como dos produtos da primeira e da segunda etapa (alquilamidoamina e alquilamidossulfobetaina) são apresentados nas figuras 15, 16 e 17, respectivamente. Junto a cada figura é apresentada a estrutura geral predominante em cada caso, tomando o ácido láurico como referência na figura 15. Nas figuras 16 e 17 são apresentadas as estruturas obtidas a partir deste, isto é, a alquilamidoamina (AA) e a alquilamidossulfobetaina (AASB), respectivamente. Em cada figura, os picos dos espectros estão assinalados por letras, referentes aos diferentes hidrogênios em cada caso.

O mesmo perfil de espectro é observado para as diferentes borras em cada etapa, borra ácida, alquilamidoamina (AA) e alquilamidossulfobetaina (AASB), com pequenas variações referentes a mudanças nas cadeias hidrocarbônicas, devido à composição específica de cada borra. Os espectros de ^1H RMN dos produtos das demais borras (palma, soja e mamona) estão presentes no Apêndice A. Da mesma forma, no apêndice A são apresentados os espectros dos reagentes utilizados nas reações para a formação das AASB, a *N,N*-Dimetil-1,3-propanodiamina e a 1,3-propanossultona.

A formação da AA de coco, produto da primeira etapa, é indicada pela presença dos picos *d* e *a*, que representam os respectivos hidrogênios: $-\text{CH}_2^-$ adjacente ao $\text{C}=\text{ON}$ (2,08 ppm); $-\text{CH}_2^-$ adjacente ao $\text{NC}=\text{O}$ (3,25 ppm); e um pico intenso *c*, referente aos hidrogênios do- CH_3 adjacentes ao N (2,12 ppm) [58]. O espectro da AA de coco é apresentado na Figura 18.

A confirmação da formação da AASB de coco, obtida na segunda reação, é indicada pela presença dos picos *c*, *d*, *e*, e *a*, na Figura 16, que representam os respectivos hidrogênios: CH_2^- - adjacente ao N^+ (3,23 ppm); CH_3 adjacente ao N^+ (3,08 ppm); CH_2^- - adjacente ao N^+ e a outro CH_2^- - (2,85 ppm); CH_2^- - adjacente ao SO_3^- (3,62 ppm) [58].

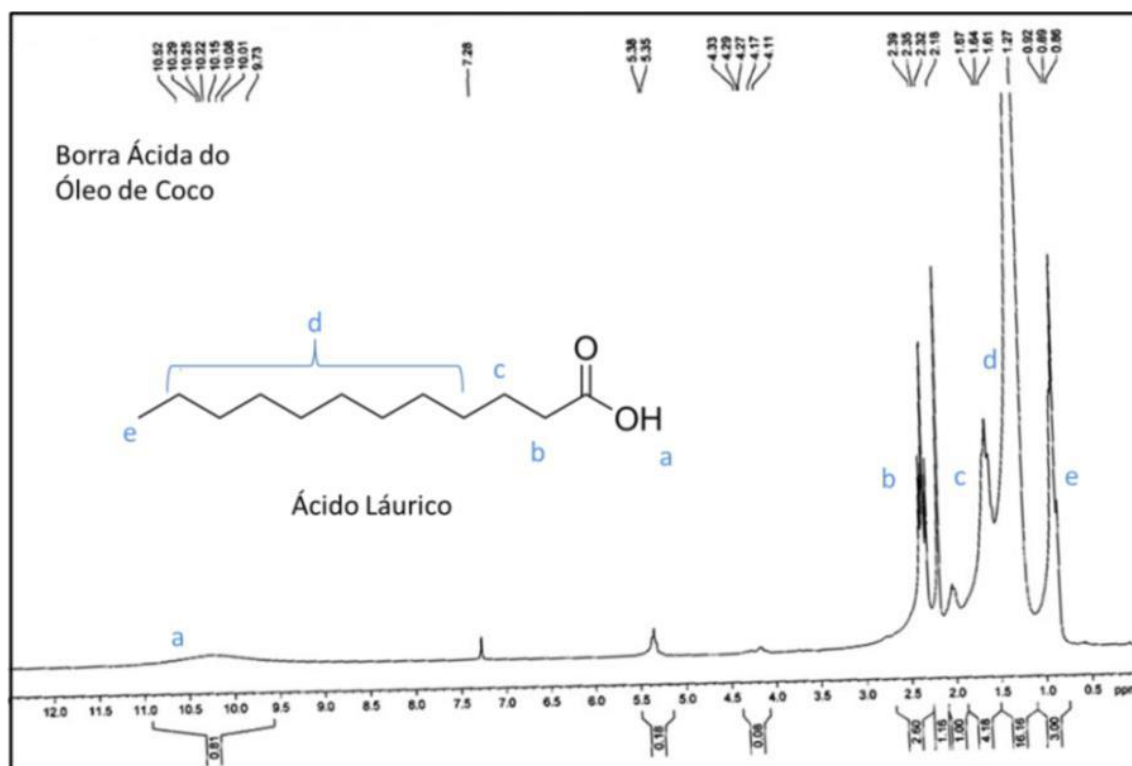


Figura 15: Espectro de ^1H RMN da borra ácida do óleo de coco. Em destaque é apresentada a fórmula estrutural do ácido láurico, seu componente majoritário.

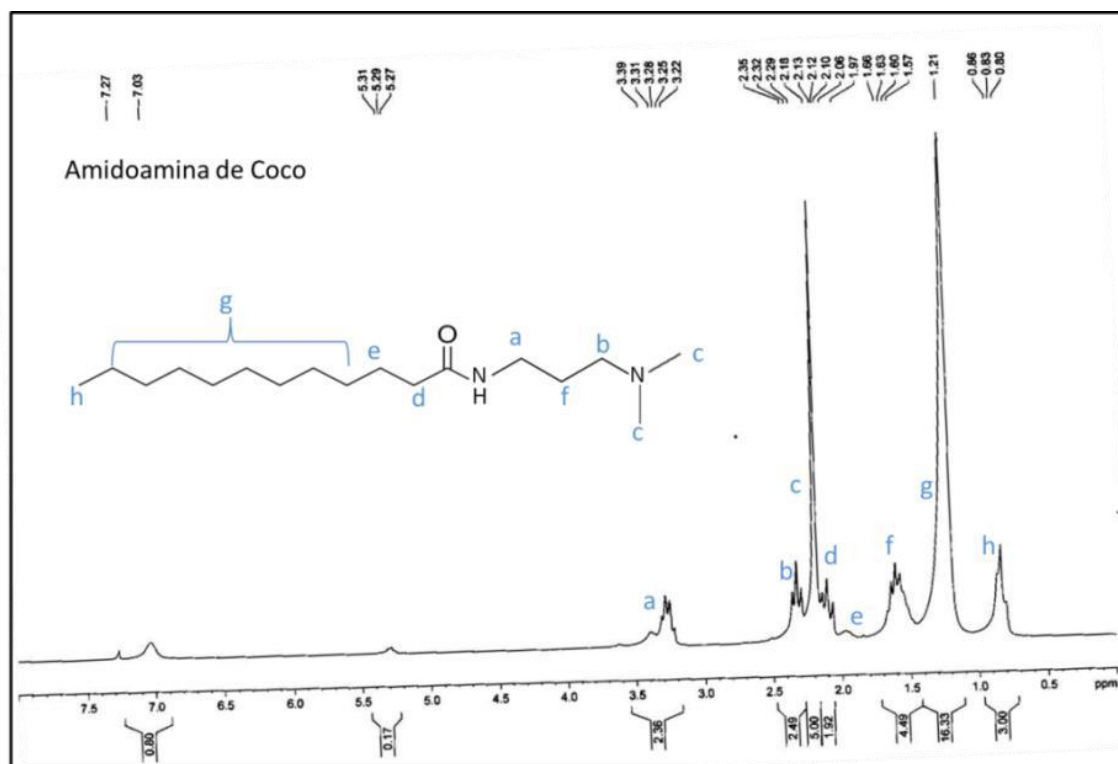


Figura 16: Espectro de ^1H RMN da alquilamidoamina (AA) de coco

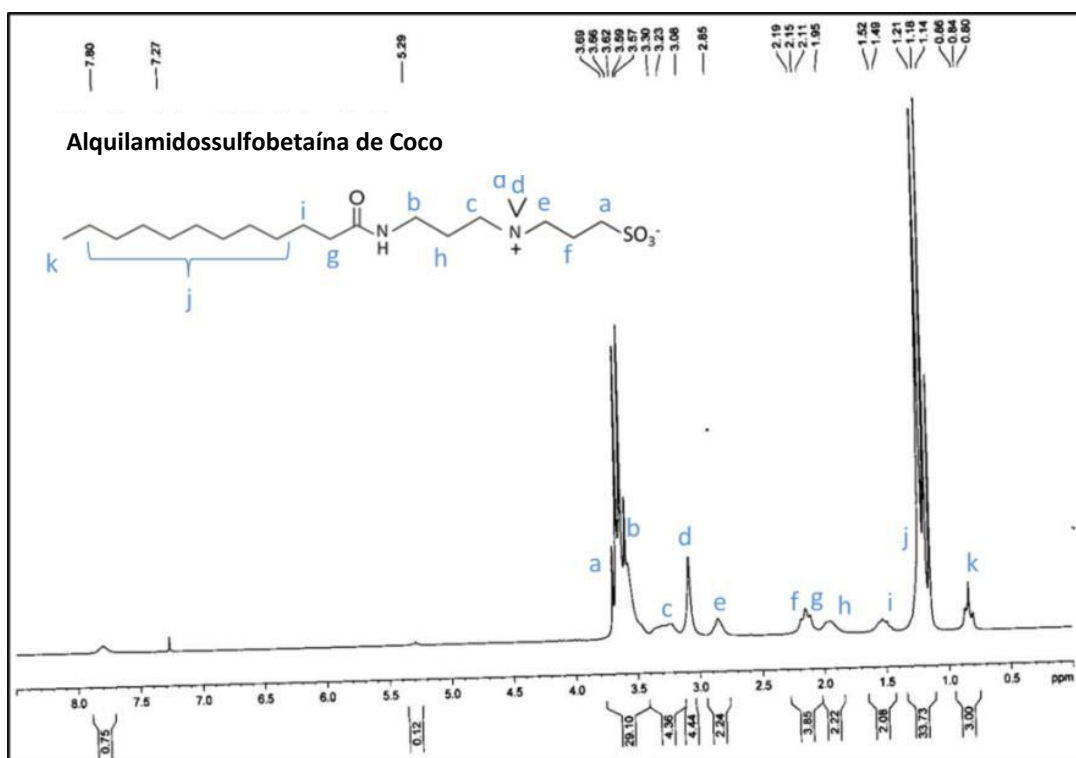


Figura 17: Espectro de ^1H RMN da Alquilamidossulfobetaina (AASB) de coco.

4.1.1.2 Espectroscopia no infravermelho

Assim como observado nos espectros de ^1H RMN, os espectros de infravermelho das borras e de seus produtos apresentaram o mesmo perfil, quando comparadas as diferentes oleaginosas. A figura 18 apresenta os espectros de infravermelho da borra ácida de coco, da alquilamidoamina (AA) e da alquilamidossulfobetaina (AASB) sintetizadas. As bandas características dos grupos funcionais presentes nos compostos são descritas nas tabelas 10, 11 e 12, respectivamente. Os espectros de infravermelho dos reagentes, assim como os das demais borras e seus respectivos produtos estão presentes no Apêndice A.

Na figura 18, no espectro da alquilamidoamina de coco (AA-C), nota-se o aparecimento de uma banda em 1644 cm^{-1} , que é característica do estiramento axial de carbonila de amida (banda de amida I), o que confirma a formação da amidoamina na primeira etapa do processo. Além disso, a banda em 1705 cm^{-1} , referente ao estiramento de carbonila de ácidos carboxílicos não é observada, mostrando que os ácidos presentes foram convertidos em amidas. Em azul, temos o espectro de infravermelho da AASB de coco, no qual podemos destacar além dos sinais presentes na amidoamina, a presença de bandas referentes à incorporação do grupo sulfônico (aproximadamente em 1189 , 1040 e 606 cm^{-1}). [58]

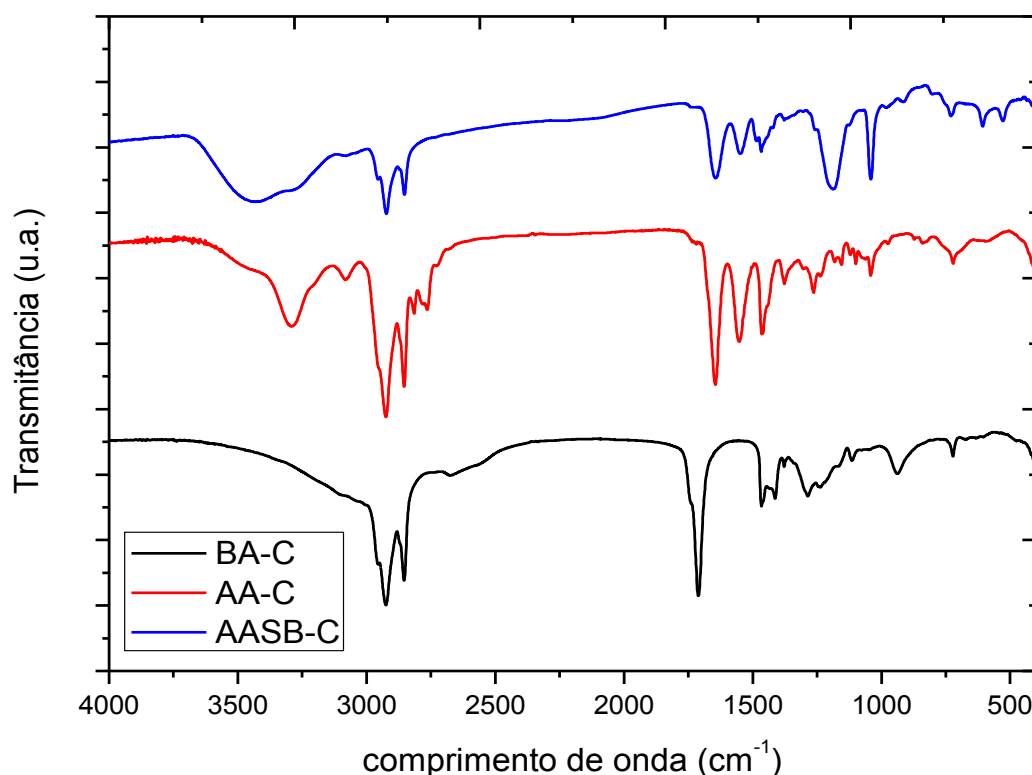


Figura 18: Espectros de infravermelho da borra ácida de coco (BA-C), da alquilamidoamina de coco (AA-C) e da alquilamidossulfobetaina de coco (AASB-C).

Tabela 11: Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho das alquilamidoaminas (AA).

Bandas (valores próximos em cm^{-1})	Descrição
Em torno de 3350	Deformação axial de N-H
Em torno de 1650	Deformação axial de C=O (Banda de amida)
720	Deformação axial de C-C
2853-2926	Deformação axial simétrica e assimétrica de $-\text{CH}_2$
Em torno de 720	Deformação angular assimétrica de $-\text{CH}_2$
1515-1650	Deformação angular de N-H

Tabela 12: Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho das alquilamidossulfobetainas (AASB).

Bandas (valores próximos em cm^{-1})	Descrição
Em torno de 3350	Deformação axial de N-H
Em torno de 1650	Deformação axial de C=O (Banda de amida)
720	Deformação axial de C-C
2853-2926	Deformação axial simétrica e assimétrica de $-\text{CH}_2$
Em torno de 720	Deformação angular assimétrica de $-\text{CH}_2$
1515-1650	Deformação angular de N-H
1055-1175	Deformação axial do grupamento S=O (sulfonato)
600-700	Deformação axial de S-C

4.1.2 Caracterização do Copolímero Cationizado

4.1.2.1 Espectroscopia de H^1 RMN

A figura 19 mostra o espectro do CpM1000, copolímero com terminação amino ($-NH_2$), e a figura 20 o espectro do CpC1000, produto trimetilado. A confirmação de que a trimetilação ocorreu é indicada pela presença do pico em 3,18 ppm, que representa os hidrogênios em $-CH_2$ e $-CH_3$ adjacentes ao N^+ , que diferencia a figura 19 da figura 20. Os outros picos estão assinalados na própria figura. Os espectros dos demais copolímeros e seus respectivos produtos, CpM600, CpM2000, CpC600 e CpC2000 respectivamente, se encontram no Apêndice A.

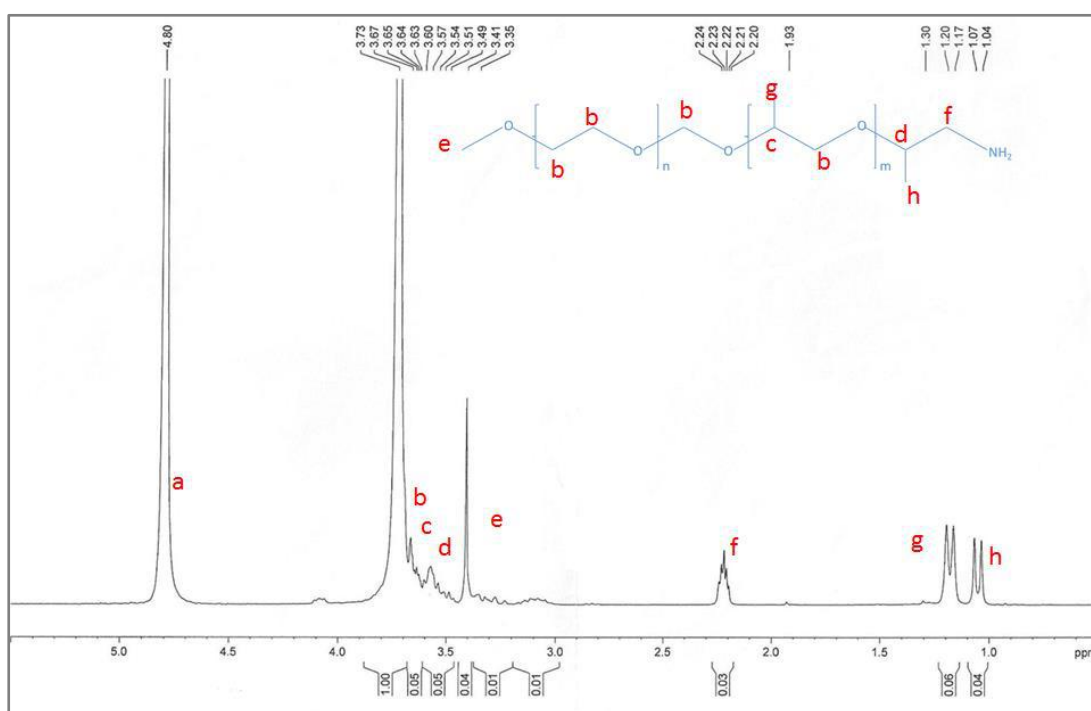


Figura 19: Espectro de H^1 RMN do copolímero com terminação amino CpM1000.

4.1.3 Avaliação da estabilidade dos complexos nanopartículas de sílica-copolímeros.

4.1.3.1 Variação na proporção entre a nanosílica e o copolímero

Com um valor de pH fixo e em torno de 10, soluções com diferentes proporções mássicas de nanopartícula de sílica e copolímero cationizado tiveram seus valores de potencial zeta determinados, sendo que a concentração de NS foi mantida constante em 0,1 % m/v, e a concentração do copolímero trimetilado variou (tabela 6). Dessa forma, a proporção NS/CpC

variou de 0,5 a 5. Os copolímeros utilizados nesta etapa foram: CpC 1000 (figura 21) e CpC 600 (figura 22). Na figura 22, quando a razão mássica entre NS/CpC600 é igual a 5, o potencial não chegou a ser medido e foi-lhe atribuído o valor igual a zero, pois o sistema não era estável.

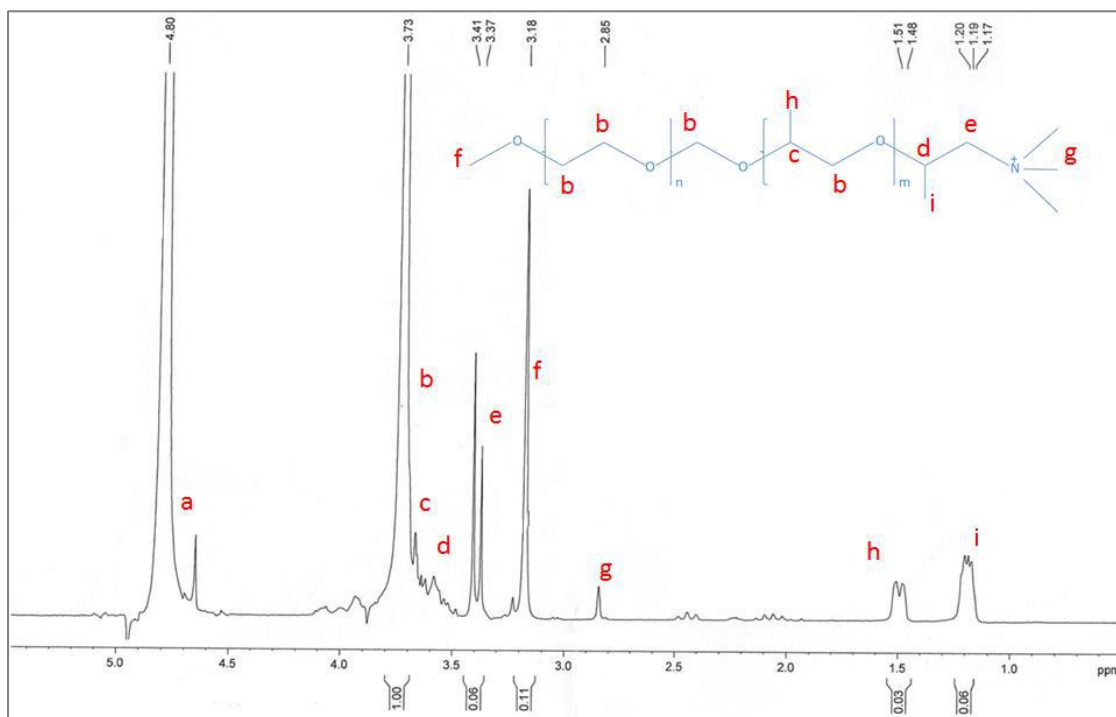


Figura 20: Espectro de ^1H RMN do copolímero cationizado (CpC1000).

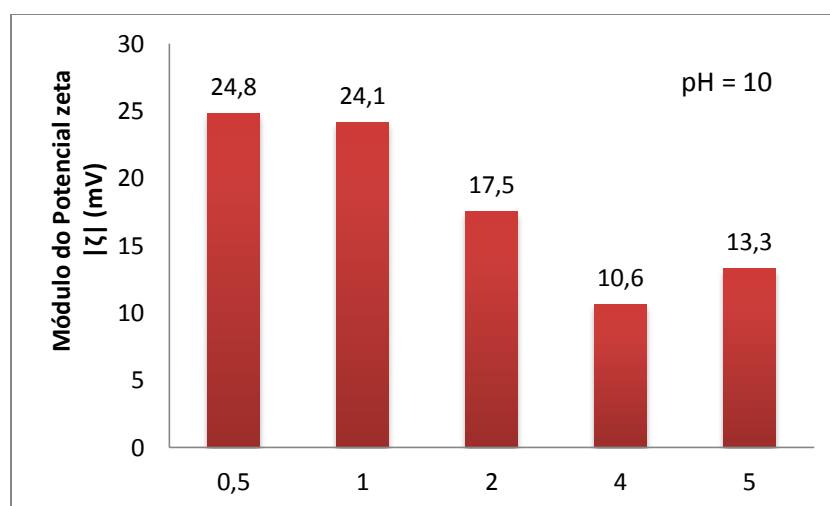


Figura 21: Variação do potencial zeta em função da razão mássica entre a nanosílica e copolímero cationizado CpC1000.

Apesar de os conjuntos de resultados apresentarem um perfil geral diferente, os maiores valores de potencial zeta foram verificados quando a razão mássica está entre 0,5 e 1. Considerando que quando o módulo do potencial zeta é igual ou superior a 30 mV, o sistema coloidal tende a ser mais estável [48], a razão de trabalho escolhida foi de 1:1. A partir desse ponto, a notação NSCpC indica que a proporção 1:1 foi utilizada.

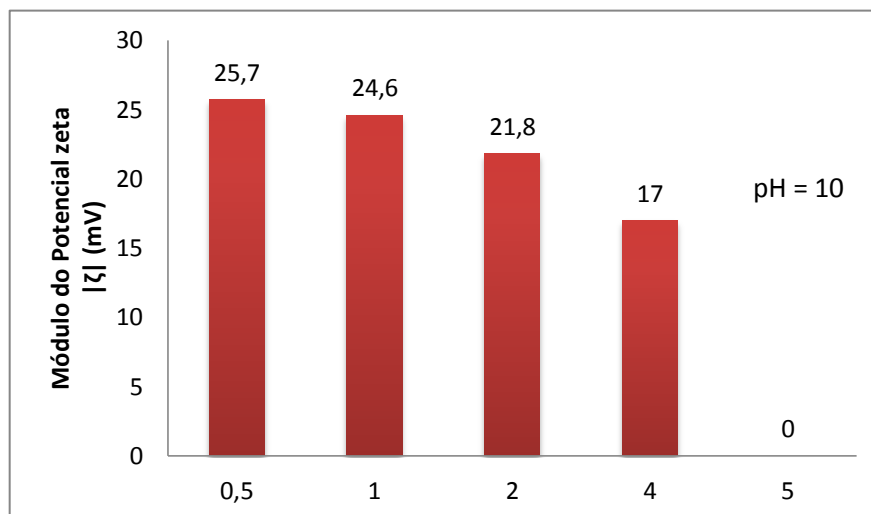


Figura 22: Variação do potencial zeta em função da razão mássica entre a nanosílica e copolímero cationizado 600 (CpC600).

4.1.3.2 Variação do pH

A figura 23 mostra, para uma mesma proporção mássica, a variação do potencial zeta de acordo com o pH. Nestes sistemas, a concentração total do complexo NSCpC foi de 0,2 % m/v em todos os sistemas preparados. Chegou a ser preparado um sistema com pH = 4, porém houve precipitação logo em seguida, não sendo possível medi-lo. Tendo como parâmetro que o sistema coloidal é mais estável quando o módulo do potencial zeta é maior que 30 mV, o sistema mais estável foi obtido quando o pH era igual a 10, dentro da faixa trabalhada. [48]

Este ensaio revela a natureza anfótera da nanosílica, em que a carga superficial varia entre positiva, neutra e negativa, dependendo diretamente do pH do meio. Valores elevados de pH conferem carga negativa à NS, fazendo com que o CpC seja fortemente adsorvido, recobrando a superfície e criando um impedimento estérico que retarda a agregação. No entanto, após cerca de uma semana, em alguns sistemas ocorria separação de fases. O copolímero original já era solúvel em água. Após a reação de cationização, ele passa a ser ainda mais hidrofílico. Portanto, ao invés de adsorver sobre a NS recobrando a sua superfície,

o CpC é preferencialmente solvatado por moléculas de água, que ao longo do tempo blindam o seu contato com a NS, dificultando assim, a interação.



Figura 23: Variação do potencial zeta em função do pH para sistemas contendo NSCpC 1000.

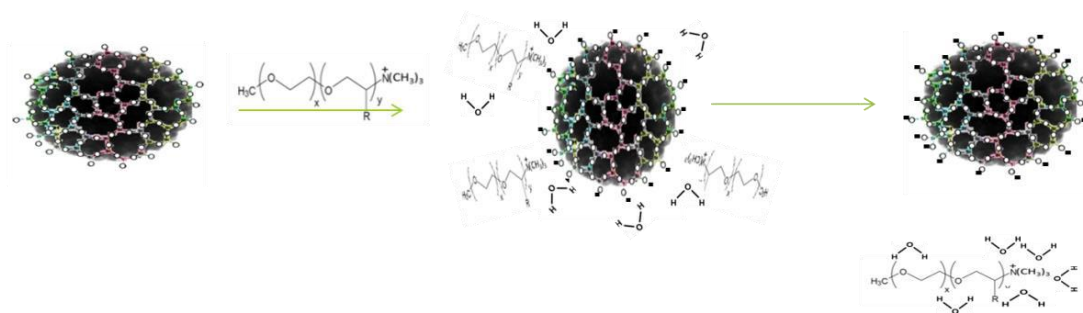
As medidas acima registradas foram realizadas logo após o preparo das amostras, após sonicá-las por cinco minutos. Desse modo, ainda é possível detectar a interação. Porém, após o repouso a interação possivelmente diminui devido à blindagem feita pela água.

Enquanto a interação entre NS e CpC é puramente de natureza eletrostática, a interação entre a polieteramina (não cationizada) e a superfície das NS pode ocorrer tanto de forma eletrostática (entre a fração protonada da polieteramina e a NS) como via ligação hidrogênio (entre a fração desprotonada do copolímero e a NS). Como o pKa das aminas é em torno de 10, no pH de trabalho a distribuição entre a fração protonada e desprotonada é próxima a 1:1. Desse modo, possivelmente na fração protonada ocorre o mesmo que foi descrito para os produtos cationizados, ou seja, alta solvatação e baixa adsorção ao longo do tempo. Entretanto, na fração desprotonada a solvatação deverá ser consideravelmente menor, o que favorece a adsorção e consequentemente a estabilidade dos sistemas a longo prazo. A figura 24 ilustra o processo de solvatação e adsorção para copolímeros carregados (caso 1) e copolímeros neutros. Diante de tais resultados, a estratégia foi alterada, passando-se a utilizar o copolímero com terminação amino (polieteramina), ao invés do copolímero cationizado.

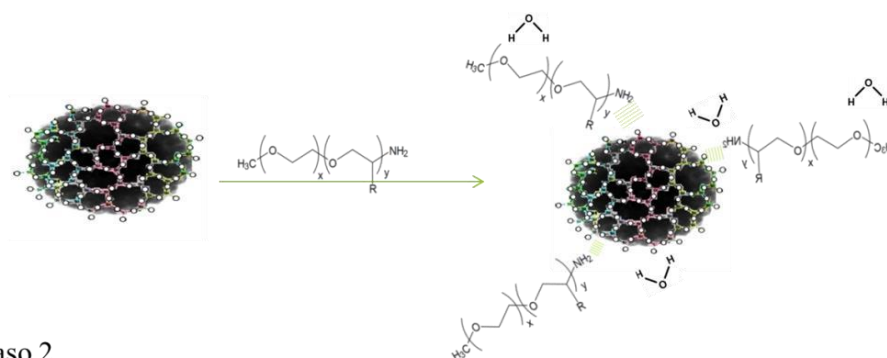
O teste de variação do pH foi realizado também com os copolímeros originais CpM600 e CpM1000, figuras 25 e 26, respectivamente. A proporção mássica utilizada nos testes de variação do pH permaneceu igual a 1:1.

É notório que os valores do módulo do potencial zeta são maiores para NSCpM do que para o NSCpC. Além disso, as soluções com NSCpM revelaram-se mais estáveis ao longo do

tempo do que a NSCpC. Observou-se que quanto maior o valor do pH da solução, mais tempo a NS permanecia em suspensão.



Caso 1



Caso 2

Figura 24: Ilustração esquemática do processo de blindagem e adsorção do copolímero cationizado (parte superior) e do copolímero original desprotonado (parte inferior) sobre as nanopartículas de sílica.

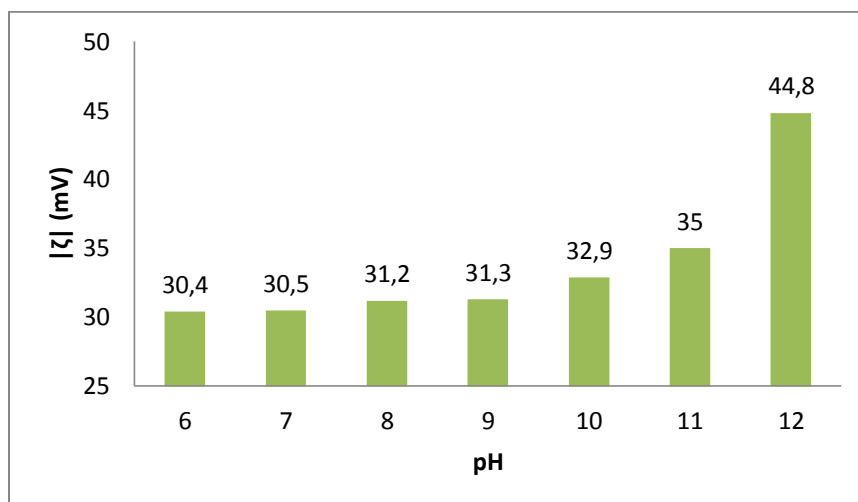


Figura 25: Variação do potencial zeta em função do pH para sistemas contendo NSCpM 1000.

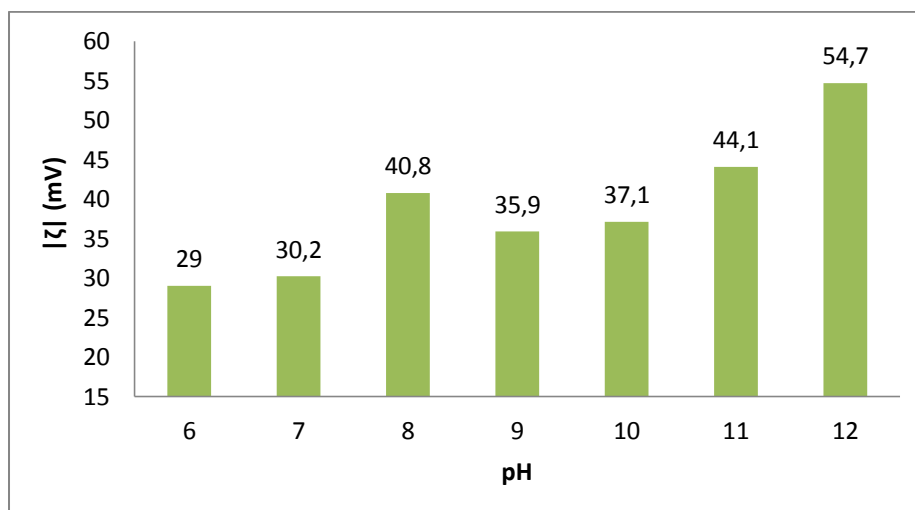


Figura 26: Variação do potencial zeta em função do pH para sistemas contendo NSCpM 600.

Sabe-se que a variação de pH afeta a carga da nanopartícula, podendo deixá-la positiva, neutra ou negativa. No entanto isso não afeta a carga do CpC. Nos sistemas contendo CpC e NS o módulo do potencial zeta aumenta com o pH possivelmente porque a NS vai se tornando gradualmente mais negativa enquanto o CPC permanece positivo. Apesar do efeito de blindagem, já discutido, a tendência de atração entre as espécies aumenta, principalmente nos sistemas recém-preparados. Já nos sistemas com NS e CpM ambas as espécies têm carga variável com o pH. Em pH elevado é possível que a NS esteja neutra ou com carga negativa. No entanto, o copolímero estará neutro ou com carga positiva, mas jamais negativo.

Considerando o pKa de aminas em torno de 10, o nítido aumento do potencial zeta em torno desse valor parece fazer sentido, uma vez que abaixo de pH 10 o copolímero estaria predominantemente protonado, sofrendo intensamente o efeito de blindagem. Entretanto, acima de pH10 estaria predominantemente desprotonado, com blindagem substancialmente menos intensa. Em relação à interação com a NS, tanto com esta neutra ou negativa, a interação com o grupo amino é viável, via ligação hidrogênio, o que está de acordo com os resultados obtidos.

4.1.3.3 Variação na Forma de Preparo

A figura 27 apresenta os resultados de potencial zeta, medido para diferentes amostras, obtidas a partir de diferentes metodologias, conforme explicitado no quadro 5. Observa-se que os valores de potencial zeta obtidos nas amostras do complexo contendo o produto CpC600 não apresentam variações significativas quando comparados com os valores obtidos nos

sistemas contendo o produto CpC1000. Durante o preparo das amostras, os grupos 4 e 5 apresentaram menor estabilidade, chegando a precipitar, enquanto o grupo 1 obteve a solução mais turva. Em ambos os conjuntos de sistemas o ponto máximo foi obtido no grupo 3, sendo esse o mais propício a ser adotado para continuar com os testes.

Quadro 5: Variação da forma de preparo dos sistemas contendo NSCpC

Grupo 1: Sistemas aquecidos, com pH = 10 e adição de NS. Posteriormente foram adicionados os CpC, e os sistemas sonificados após cada adição.
 Grupo 2: Sistemas em temperatura ambiente e pH = 10. Primeiro foram adicionados os CpC e em seguida foram adicionadas as NS. Os sistemas foram sonificados após cada adição.
 Grupo 3: Sistemas aquecidos e com pH = 10. Primeiramente foram adicionados os CpC, e depois as NS. Os sistemas foram sonificados após cada adição.
 Grupo 4: Sistemas com pH = 10 e temperatura ambiente. Primeiro foram adicionadas as NS, as quais eram agitadas com bastão de vidro. Em sequência foram adicionados os CpC, e por último os sistemas foram sonificados.
 Grupo 5: Sistemas com pH = 10 e aquecidos. Primeiramente foram adicionadas as NS, as quais foram agitadas com bastão. Em sequência foram adicionados os CpC, e por último os sistemas foram sonificados.

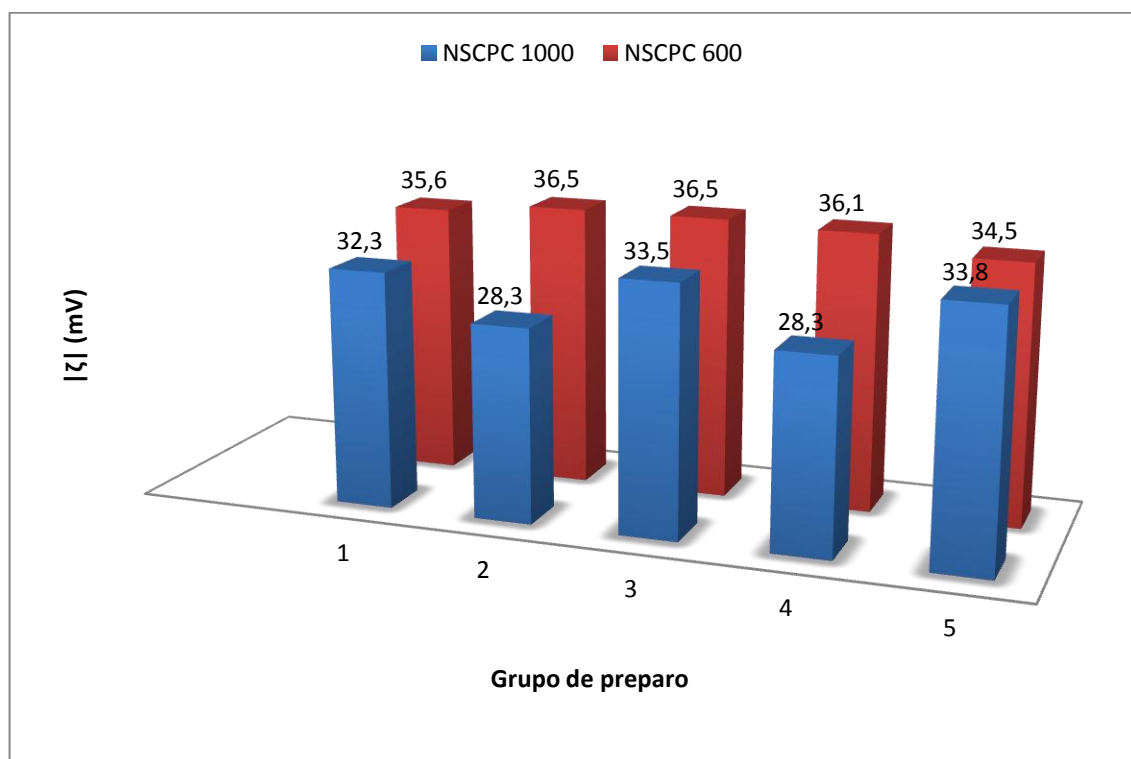


Figura 27: Módulo do potencial zeta nos diferentes modos de preparo para os sistemas contendo nanopartículas de sílica e os copolímeros cationizados CpC1000 e CpC600.

O grupo 3 teve melhores resultados, porque possivelmente, a adição de NS em um sistema que já contenha o catiônico previne a aglomeração, ou ao menos a retarda. Ao entrarem em contato com a solução as NS encontrarão polímeros disponíveis para adsorverem sobre elas. O aquecimento prévio possivelmente facilita a interação entre as espécies para que o complexo seja formado, devido ao aumento da velocidade de difusão causado pela temperatura.

No grupo 2, onde o preparo foi em temperatura ambiente, a baixa temperatura foi um problema apenas para o polímero de maior massa molar, o que faz sentido considerando que a difusão de uma espécie maior é mais lenta. Contudo, quando se aumenta a temperatura (grupo 3) as diferenças entre 600 e 1000 se tornam menores. Nos grupos 4 e 5, a NS foi adicionada antes do polímero cationizado. Entretanto, a agitação prévia do sistema solução + NS (sem catiônico) auxilia a destruir aglomerados de NS, levando também a resultados satisfatórios.

4.2 Ensaios Reológicos

Em reologia, um fluido pode ser classificado de acordo com seu perfil de viscosidade. Um fluido newtoniano é aquele cuja viscosidade permanece constante independente da taxa de cisalhamento que é aplicada. São chamados de fluidos não newtonianos aqueles que variam a sua viscosidade (neste caso, chamada de viscosidade aparente) de acordo com a taxa de cisalhamento. [49]

4.2.1 Efeito da *variação da razão AASB/(SDS+AASB)*

A figura 28 exibe o gráfico da viscosidade de repouso pela razão dos surfactantes AASB e SDS (alquilamidossulfobetaina e dodecilsulfato de sódio). A viscosidade de repouso (η_0) é o limite da viscosidade quanto a taxa de cisalhamento tende a zero. Trata-se de um parâmetro importante porque representa o máximo de viscosidade que um sistema irá desenvolver em dadas condições. Em fluidos newtonianos a viscosidade não se altera com a taxa de cisalhamento. Logo, a viscosidade em qualquer taxa é igual a η_0 . No entanto, para fluidos pseudoplásticos, em que a viscosidade é variável, η_0 torna-se importante. A figura 29 apresenta os gráficos das razões que apresentaram as maiores viscosidades de repouso. As curvas dos demais sistemas estão presentes no Apêndice B.

O que define a forma micelar é o parâmetro crítico de empacotamento (CPP), conforme discutido no capítulo II. Surfactantes iônicos em geral apresentam solvatação elevada da

cabeça polar, aumentando a área efetiva a_0 , diminuindo CPP, o que leva na maioria das vezes à formação de micelas esféricas. Qualquer alteração nesse tipo de sistema, no sentido de diminuir a_0 ou aumentar o volume da cauda hidrofóbica (v) deverá aumentar o CPP e consequentemente promover a formação de micelas cilíndricas alongadas.

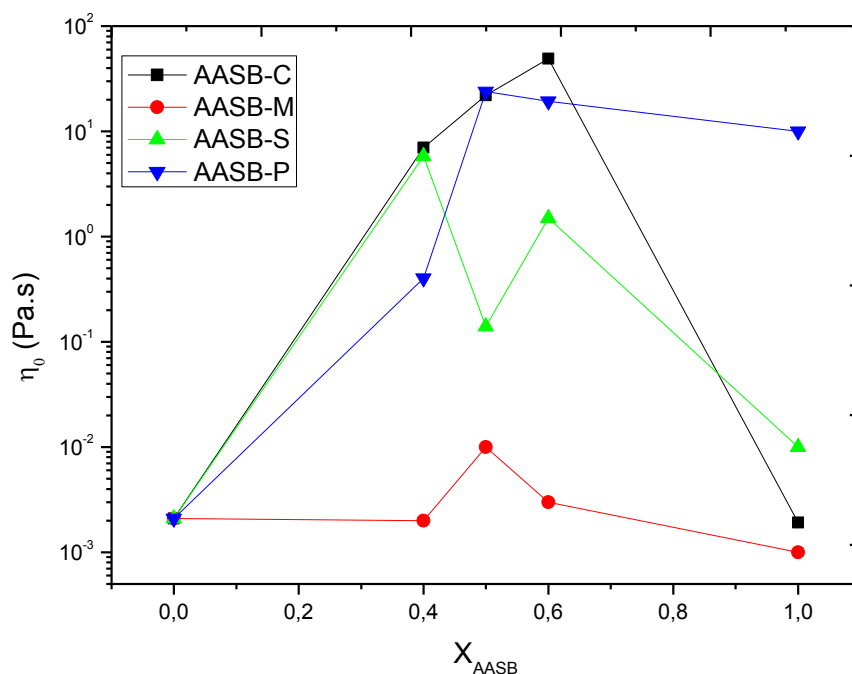


Figura 28: Viscosidade de repouso (η_0) versus razão molar de alquilamidosulfobetaina (AASB) na mistura AASB e dodecil sulfato de sódio (SDS). Cada curva representa uma AASB diferente: em preto a AASB oriunda da borra ácida do óleo de coco, em azul de palma, em verde de soja e por último, em vermelho, de mamona. Todos os ensaios foram realizados a 25 °C, e com concentração total de surfactantes igual a 2% m/v.

Sistemas aquosos contendo micelas esféricas apresentam viscosidade consideravelmente baixa, uma vez que as esferas atuam como partículas independentes no meio. Micelas alongadas, entretanto, apresentam um comportamento pseudoplástico em meio aquoso, onde em baixas taxas de cisalhamento o sistema tem alta viscosidade e em alta taxa de cisalhamento a viscosidade diminui. Tais sistemas são mostrados em destaque nas curvas A, B e C da figura 29. Esse comportamento é devido ao fato de que em baixas taxas de cisalhamento as micelas alongadas encontram-se entrelaçadas, o que confere uma resistência à aplicação de tensão, que se traduz em um aumento de viscosidade. Por outro lado, à medida

que a taxa de cisalhamento aumenta, as estruturas gradativamente desentrelaçam-se, o que diminui a viscosidade [26, 19].

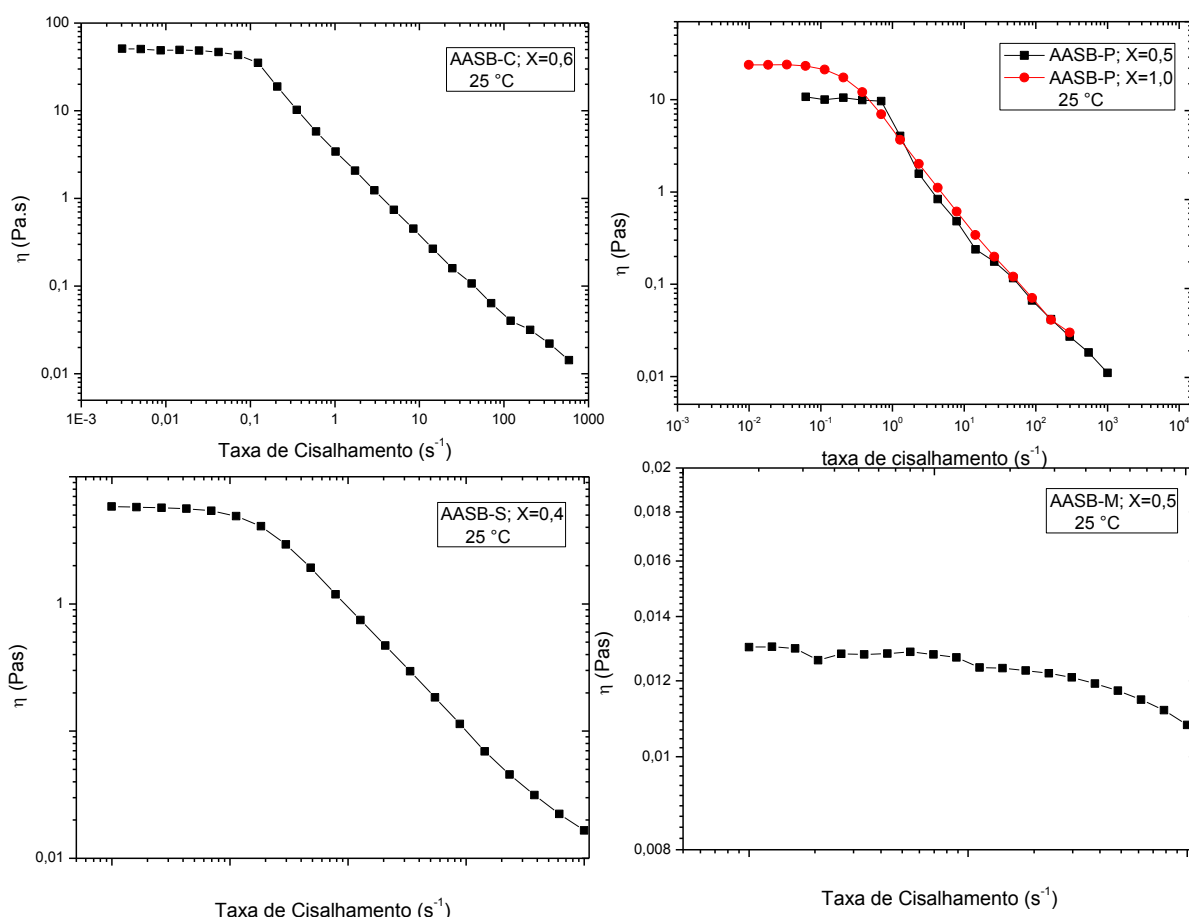


Figura 29: Curvas de variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. A: alquilamidosulfobetaina de coco (AASB-C), B: AASB-Palma, C- AASB-Soja, D- AASB-Mamona. Todos os ensaios foram realizados a 25 °C, e com concentração total de surfactantes igual a 2% m/v.

Nos sistemas estudados, o SDS foi utilizado como cossurfactante. Isso se fez necessário, uma vez que as AASB, por se tratarem de surfactantes iônicos, apresentam CPP baixo e grande tendência à formação de micelas esféricas. Isso se torna evidente se observarmos os valores de viscosidade de repouso quando $X_{AASB} = 1$ na figura 28, ou seja, quando o sistema não contém o cossurfactante SDS. No entanto, à medida que X_{AASB} diminui a viscosidade de repouso aumenta (Figura 28), e o comportamento passa de newtoniano de baixa viscosidade para pseudoplástico (curvas A, B e C, na figura 29). Esse comportamento é consequência do aumento do CPP que ocorre com a adição de SDS. O cossurfactante aloja-se no interior das micelas formadas pelas AASB, tendo como resultado líquido o aumento do volume hidrofóbico, o que aumenta CPP (Figura 30). [19-21-26]. A figura 30 ilustra a estrutura

formada [26]. À medida que a proporção de SDS fica maior que a de AASB as estruturas voltam a ser predominantemente esféricas, causando a diminuição da viscosidade de repouso.

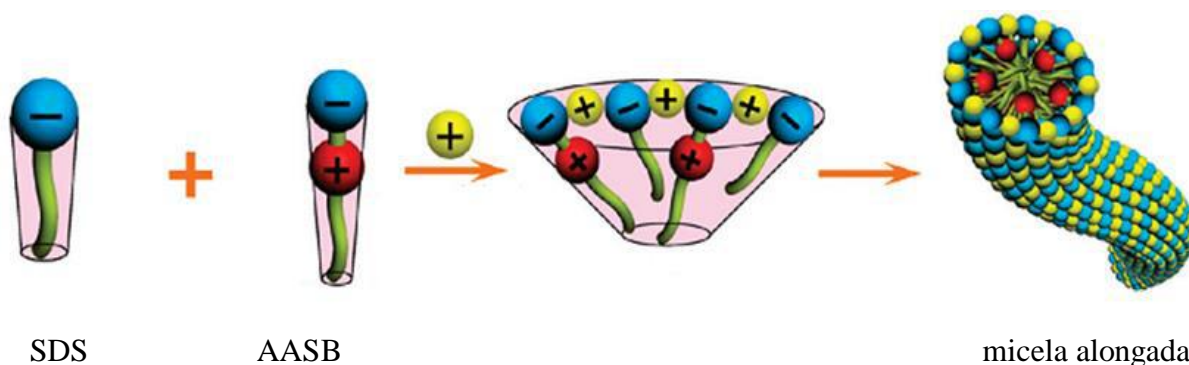


Figura 30: Modelo de associação para a formação de micelas alongadas entre SDS e AASB contendo cátions [26].

A AASB oriunda da borra ácida do óleo de palma foi a única que apresentou comportamento pseudoplástico mesmo sem a presença do SDS. As borras ácidas (BA) são predominantemente compostas por misturas de ácidos graxos dos óleos vegetais. É possível que a distribuição de ácidos existentes na BA-P seja tal que favoreça a formação de micelas alongadas devido a um ajuste mais preciso do parâmetro crítico de empacotamento (CPP). Nesse caso, a própria variedade de tamanhos de ácidos graxos na BA-P poderia levar a uma combinação que ácidos graxos menores, em proporção adequada, estariam atuando como cossurfactantes das cadeias maiores, de modo similar ao papel desempenhado pelo SDS.

Os sistemas preparados a partir da AASB-M apresentaram comportamento newtoniano em todas as proporções realizadas. Este foi o único surfactante que obteve tais resultados. A borra de mamona é a única borra que apresenta em quantidades significativas o ácido ricinoleico, o qual em sua cauda hidrofóbica possui uma hidroxila (C18:1,12-OH), como apresentado na figura 31, que provavelmente representa um impedimento estérico, dificultando assim a formação da micela alongada. Além disso, a hidroxila pode fazer ligação hidrogênio intramolecular (figura 33B), dificultando também a formação da micela alongada. O mesmo tipo de interação pode ocorrer na alquilamidossulfobetaina correspondente.

4.2.2 Efeito da Temperatura

Para ensaios de variação de temperatura, foram utilizadas apenas as AASBs de palma e coco. A figura 32 mostra o gráfico da viscosidade de repouso versus temperatura do sistema

contendo 2,00 % m/v concentração total de surfactante, sendo 60 % de AASB-C e 40 % de SDS. Para tal sistema será adotada a notação AASB-C60. Observa-se que há uma diminuição exponencial do valor de η_0 com o aumento da temperatura. Tal comportamento obedece o modelo de Arrhenius, que relaciona o efeito da temperatura na viscosidade, conforme mostram as equações 8 e 9. [19, 51-53]

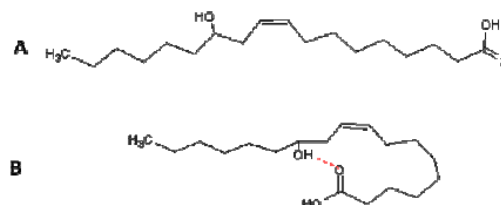


Figura 31: Estrutura molecular do ácido ricinoleico, A- cadeia aberta, B- cadeia com ligação hidrogênio intramolecular. [50]

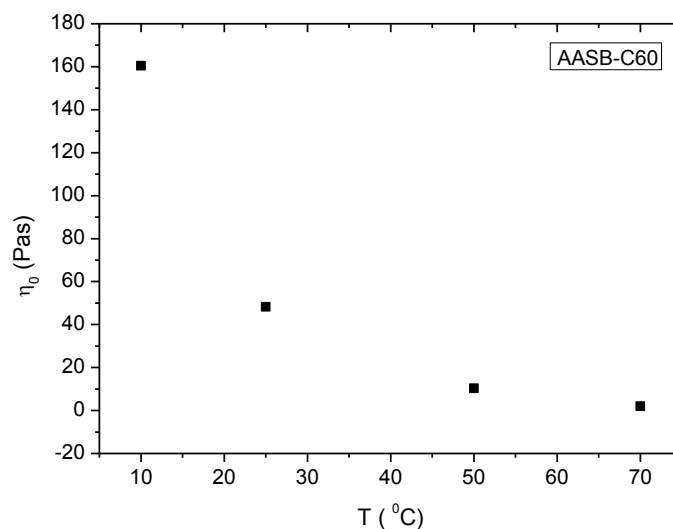


Figura 32: Variação da viscosidade de repouso com a temperatura para o sistema contendo 1,2% m/v de AASB-C e 0,8% m/v SDS, em salmoura sintética.

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

Equação 8 Expressão de Arrhenius

$$\ln \eta = \ln A + \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T}$$

Equação 9: Linearização da expressão de Arrhenius

Em que: η - viscosidade absoluta, A – fator pré-exponencial, E_a – Energia de ativação de fluxo, R – constante universal dos gases ideais, T – temperatura absoluta.

Para fluidos não newtonianos, a viscosidade aparente a uma determinada taxa de cisalhamento pode ser utilizada na relação de Arrhenius. A equação 9 permite relacionar diretamente a viscosidade em função da temperatura, no qual, um aumento na temperatura resulta em uma diminuição na viscosidade. Isso ocorre porque a temperatura elevada aumenta a difusão molecular, que compete com as forças de atração intermoleculares. Através da expressão de Arrhenius é possível também definir a energia de ativação do fluxo, E_a , que determina o quanto a viscosidade mudará com a temperatura. Ou seja, quanto maior a energia de ativação de fluxo mais rapidamente a viscosidade diminuirá com o aumento da temperatura. A figura 33 apresenta o gráfico do logaritmo neperiano da viscosidade de repouso pelo inverso da temperatura em Kelvin. O ajuste linear da curva, com R^2 igual a 0,987, releva que a AASB-C60 obedece razoavelmente às equações acima descritas. [51-53]

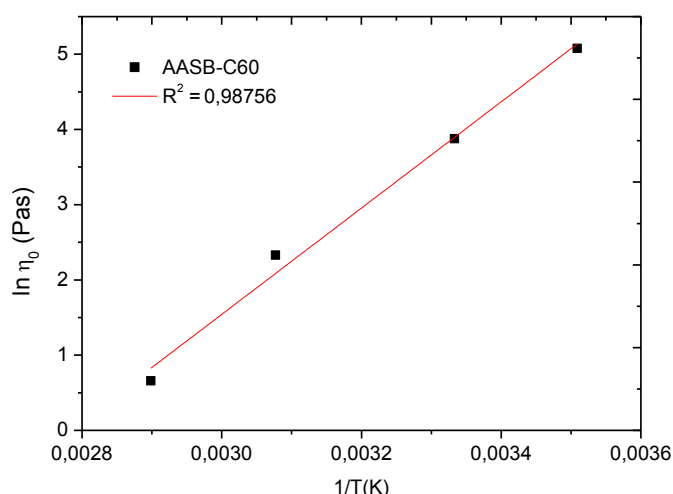


Figura 33 Gráfico do logaritmo neperiano da viscosidade de repouso pelo inverso da temperatura em Kelvin para o sistema AASB-C60 em salmoura sintética.

A figura 34 mostra a variação da viscosidade de repouso do sistema contendo 2,00 %m/v de surfactante, sendo 100% de AASB-P (adotando-se a notação AASB-P100) em salmoura sintética em função da temperatura. De forma diferente dos sistemas contendo AASB-C60, esse sistema não segue o modelo de Arrhenius. Outro tipo de análise foi realizado utilizando a AASB-P a fim de entender a variação da viscosidade em função da temperatura. Nesta etapa

foi analisado um sistema contendo AASB-P100, submetido a uma taxa de cisalhamento constante e igual a 100 s^{-1} , enquanto a temperatura variou entre 25 e $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, em modo de rampa, sendo determinada a viscosidade. A figura 35 apresenta os resultados obtidos. Observou-se que a viscosidade aparente diminui com o aumento da temperatura.

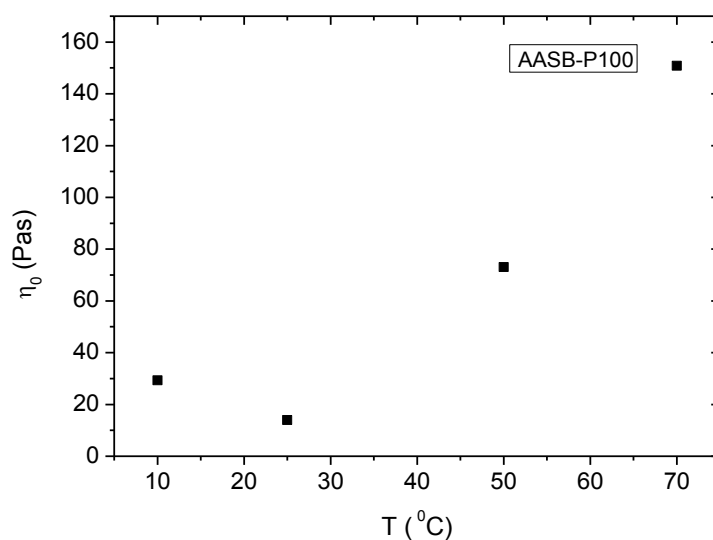


Figura 34: Variação da viscosidade de repouso com a temperatura de sistema contendo 2% m/v de AASB-P100, em salmoura sintética.

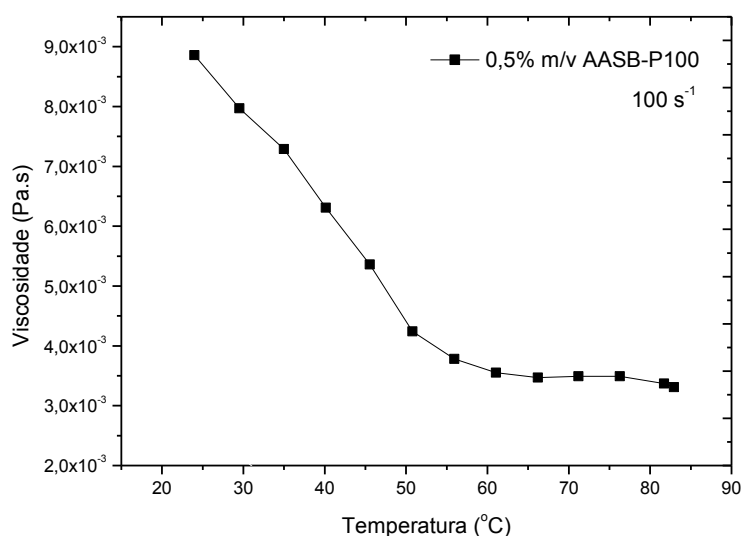


Figura 35: Variação da viscosidade com a temperatura em sistema contendo 1% m/v de AASB-P, em salmoura sintética. Ensaio realizado no modo rampa, em que a taxa de cisalhamento é constante e igual a 100 s^{-1} .

Apesar de a concentração ser diferente daquela utilizada na etapa anterior, a figura 35 permite-nos observar que a viscosidade diminui com a temperatura nas condições analisadas. É possível que o desvio da tendência esperada, que foi verificado nesses sistemas, seja observável apenas em baixas taxas de cisalhamento, onde diversas formas de associação podem ocorrer. Levando em consideração que os produtos são na verdade provenientes de uma mistura de ácidos graxos, dependendo da composição de cada oleaginosa é possível obter resultados distintos. Por exemplo, é provável que determinadas moléculas estejam agregadas em baixas temperaturas e desagregadas em temperaturas maiores, contribuindo então para o aumento de viscosidade com a temperatura em baixas taxas (figura 34). Contudo, em concentração total mais baixa e sob cisalhamento elevado (100s^{-1}), tais estruturas já estarão desagregadas por ação do próprio cisalhamento, sem depender da temperatura crescente. Nesse caso, o efeito da temperatura será conforme esperado, diminuindo a viscosidade do sistema (figura 35). As curvas de viscosidade pela taxa de cisalhamento de cada sistema contendo AASB de coco e palma estão presentes no Apêndice B.

4.2.3 Efeito da Concentração

O efeito da concentração sobre a viscosidade é avaliado através do gráfico da viscosidade de repouso pela concentração. Nas figuras 36, 37 e 38 estão os gráficos de viscosidade pela concentração total de surfactante, representadas respectivamente pelos sistemas: 60% AASB-C e 40% SDS (AASB-C60); 100% AASB-P (AASB-P100); e 50% AASB-P e 50% SDS (AASB-P50). Todas as medições foram realizadas em temperatura de 25 °C.

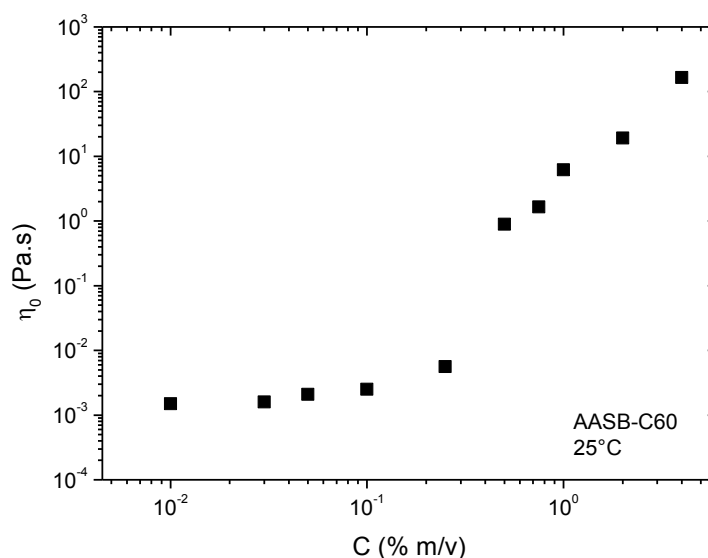


Figura 36: Viscosidade de repouso versus concentração para sistemas contendo AASB-C 60. As medidas foram realizadas a temperatura de 25 °C.

Nos primeiros pontos da figura 36, observa-se que valor da viscosidade de repouso (η_0) se aproxima da viscosidade da água (0,001 Pa.s). Nesta faixa de concentração, as micelas, alongadas ou não, se encontram dispersas, impossibilitadas de formarem entrelaçamentos micelares, o que caracteriza o regime diluído. A partir de 0,25% m/v de concentração total de surfactante, o valor de η_0 passa a aumentar exponencialmente. Isso ocorre como consequência do entrelaçamento micelar, quando o sistema entra no regime semi-diluído. A mesma tendência anteriormente verificada foi observada nos sistemas com AASB-P100 e AASB-P50.

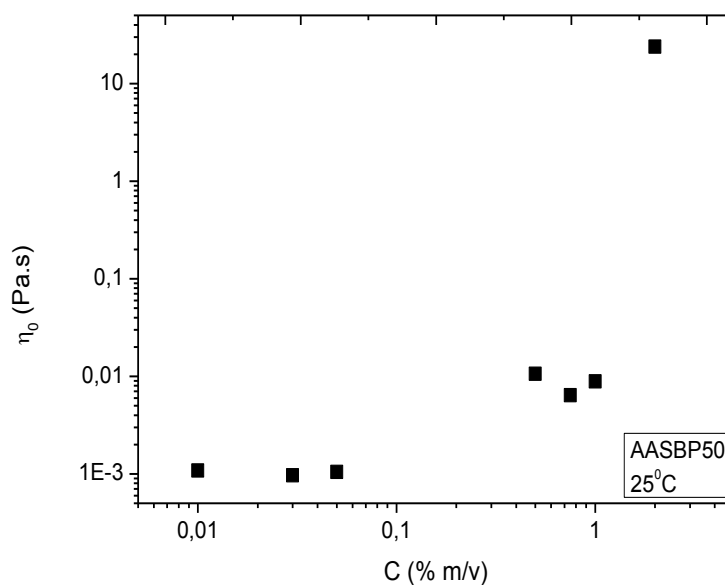


Figura 37: Curva de concentração versus viscosidade de repouso para sistemas contendo AASB-P100. As medidas foram realizadas a temperatura de 25 °C.

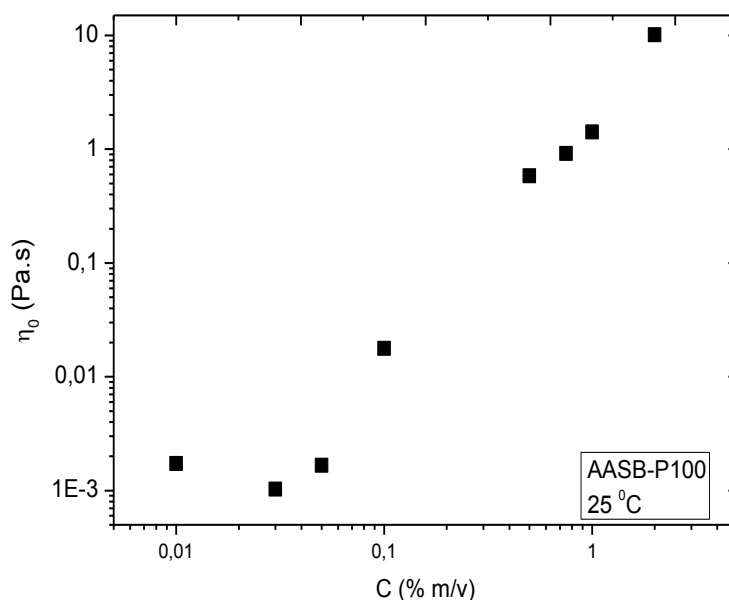


Figura 38: Curva de concentração versus viscosidade de repouso para sistemas contendo AASB-P50. As medidas foram realizadas a temperatura de 25 °C.

4.2.4 Efeito da Viscosidade com a Adição de óleo

A princípio, como teste preliminar, adicionou-se 1,0 mL de *n*-parafina a 9,0 mL de um sistema contendo AASB-S80 em salmoura sintética, como mostra a figura 39. Obtiveram-se então as curvas reológicas de viscosidade do sistema, bem como deste sem a presença de *n*-parafina. Observa-se uma acentuada queda na viscosidade do sistema, e ainda no perfil reológico, indo de um comportamento típico pseudoplástico para newtoniano. Os surfactantes formam uma estrutura micelar cilíndrica alongada e o entrelaçamento dessas micelas confere aos sistemas uma alta viscosidade. No entanto, quando é adicionado óleo a esses sistemas, os surfactantes migram para a interface água/óleo, de modo a diminuir a tensão interfacial, desfazendo as estruturas cilíndricas e formando estruturas esféricas. Isto faz com que os sistemas apresentem um comportamento newtoniano, uma vez que não pode haver entrelaçamento entre esferas.

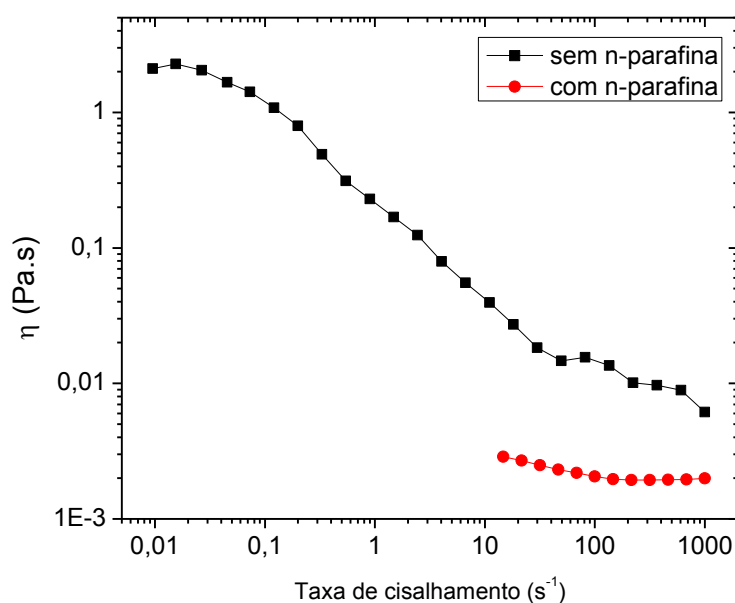


Figura 39: Efeito da adição de 10% de *n*-parafina em salmoura contendo a mistura AASB-S80, sendo a concentração total de surfactante igual a 1% m/v. Os ensaios foram realizados a 25°C.

Em um segundo teste, utilizou-se como óleo uma solução de heptol, que consiste em uma mistura de heptano a 70% e tolueno a 30%. O heptol é geralmente utilizado como óleo modelo para simular a um petróleo com determinado teor de aromáticos. 5,0 mL desta solução foram adicionados a 5,0 mL de um sistema contendo 2,00% m/v de AASB-C60. Na figura 40 são observadas as curvas de viscosidade com e sem a presença de óleo. Como explicado anteriormente à queda de viscosidade se dá quando os surfactantes migram da micela para a interface água/óleo. No entanto, o sistema contendo os surfactantes e o óleo não

apresentou comportamento newtoniano. Isso pode ser explicado pela maior quantidade adicionada de óleo, o que provocou a formação de uma emulsão com uma maior concentração de gotículas de óleo, o que confere também comportamento pseudoplástico, o que é característico de emulsões concentradas. Entretanto, percebe-se uma significativa redução da viscosidade, o que é coerente com a transformação de micelas alongadas em gotículas de emulsão.

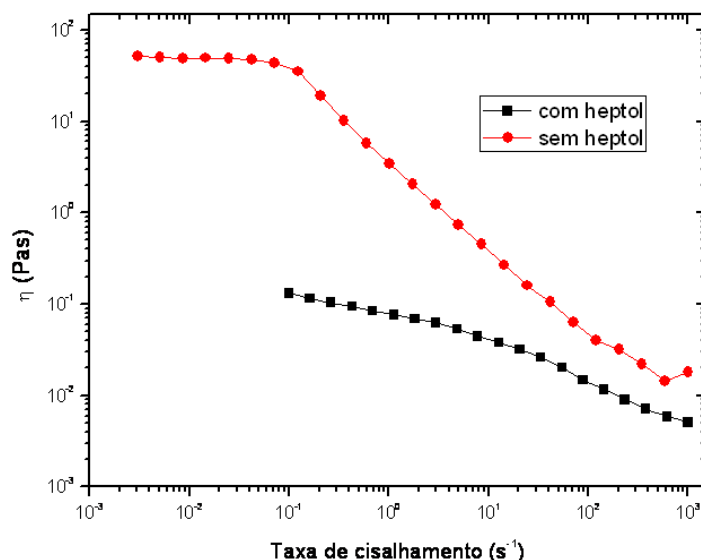


Figura 40: Efeito da adição de 50% de heptol em salmoura contendo a mistura AASB-C60, sendo a concentração total de surfactante igual a 2,00% m/v.

O que é importante ressaltar é que em ambos os casos, o modelo de atuação sugerido foi corroborado, onde na ausência de óleo o sistema apresenta alta viscosidade e na presença de óleo a viscosidade diminui pela formação de emulsão. Isso significa que o sistema de fato possui potencial de aumento na eficiência de varrido do reservatório (devido ao aumento de viscosidade em meio aquoso) e potencial de aumento na eficiência de deslocamento (devido à formação de emulsão – atuação como tensoativo).

4.2.5 Efeito da Adição da nanosílica funcionalizada

A nanosílica foi funcionalizada com o copolímero termossensível CpM600 (seção 4.1.4), que foi escolhido com base no seu *cloud point* (45 °C), e nos resultados de potencial zeta, apresentados anteriormente. Foi então preparada uma série de sistemas variando a concentração da nanossílica (NSCpM600). Manteve-se, no entanto, a concentração de

surfactante constante e igual a 0,50 % m/v, de AASB-P100, e o pH do meio igual a 10,0, sendo os sistemas preparados em salmoura sintética.

Os sistemas preparados foram então analisados por reometria em modo rotacional em três temperaturas distintas: 25, 50 e 70 °C. A figura 41 mostra as curvas de viscosidade de repouso versus concentração, para cada temperatura. Como era esperado, há um aumento da viscosidade de repouso quando a temperatura se aproxima do ponto de névoa do copolímero. Há também uma concentração na qual a viscosidade de repouso encontra um máximo, para as condições em que o teste foi realizado.

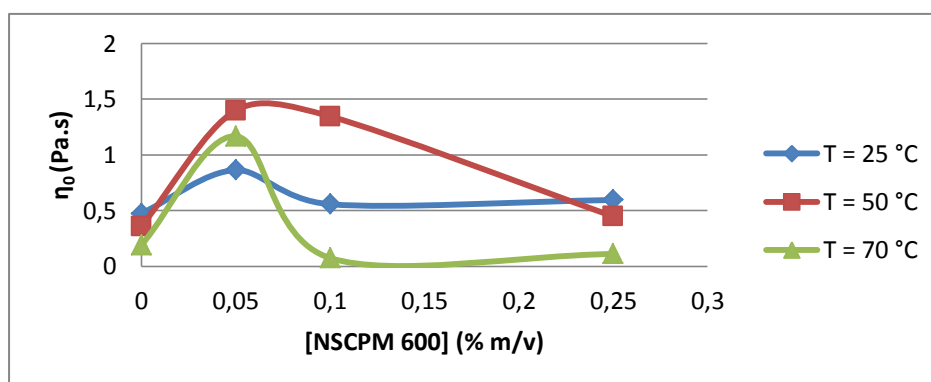


Figura 41: Variação da concentração de NSCPM600 e o efeito da temperatura no sistema contendo 0,5% m/v de AASB-P100.

Fica evidente que além de a presença das nanopartículas modificadas terem levado a um aumento significativo da viscosidade, o desempenho aumentou com a temperatura, o que não foi observado de maneira expressiva no sistema sem nanopartículas, para a concentração de surfactante utilizada. Na ausência de nanopartículas, a viscosidade foi de 475 cP (0,475 Pa.s) para 359 cP e em seguida para 190 cP quando a temperatura variou de 25, para 50 e 70 °C, o que é típico para sistemas de micelas alongadas, como verificado na seção 4.2.2. Já nos sistemas contendo 0,05% de nanopartículas a viscosidade foi de 864 cP para 1398 cP e em seguida para 1167 cP na mesma variação de temperatura. Os resultados sugerem que seja formada uma rede associativa mista entre micelas alongadas e as nanopartículas, em que os segmentos do copolímero, acoplados às nanopartículas, interagem com o interior hidrofóbico das micelas, fortalecendo a rede associativa. O caráter termossensível do copolímero tem reflexo direto no comportamento observado, uma vez que nas proximidades do *cloud point* a referida interação é máxima, uma vez que nessa condição o copolímero torna-se hidrofóbico.

Mesmo encontrando uma concentração de NSCPM600 em que a viscosidade de repouso é máxima, os sistemas apresentaram problemas com relação à estabilidade ao longo do tempo, havendo precipitação, o que poderia prejudicar os testes com maior tempo de duração. Diante desse problema, deu-se prosseguimento ao presente trabalho em sistemas contendo apenas os surfactantes e a salmoura. O estudo sistemático de sistemas de nanopartículas termosensíveis, bem como o aprimoramento da estabilidade dos sistemas desenvolvidos serão realizados em trabalhos futuros do grupo.

4.3 Determinação da Tensão Interfacial

A tabela 13 apresenta os valores de tensão interfacial obtidos em diferentes concentrações de um sistema contendo AASB-P100 contra Nujol. Os ensaios foram realizados em um tensiômetro de gota giratória, como descrito na seção 3.3. Nota-se que quando a concentração se iguala a 0,001% m/v e vai até 0,05% a tensão tende a se estabilizar, sugerindo que a concentração micelar crítica (CMC) encontra-se entre 0,0005% e 0,001% m/v.

Tabela 13: Resultados de tensão interfacial

Sistema	Tensão (mN/m)
Água + nujol	60,8
0,0005 %m/v AASB-P100 + Nujol	6,51
0,001 % m/v AASB-P100 + Nujol	1,87
0,005 % m/v AASB-P100 + Nujol	1,97
0,05 % m/v AASB-P100 + Nujol	1,80

É importante ressaltar aqui os valores consideravelmente baixos de tensão interfaciais obtidos, mesmo em baixas concentrações de surfactante. Esses resultados também corroboram o modelo proposto, em que ao entrar em contato com o óleo, o sistema contendo surfactante passa a atuar como tensoativo, melhorando a eficiência de deslocamento.

4.4 Testes Específicos para EOR

4.1 Determinação da tensão interfacial

A tabela 14 apresenta os valores de tensão interfacial obtidos entre o fluido teste (isto é, o sistema contendo AASB-P100) ou salmoura sintética (1,1083% m/v de NaCl, 0,208% m/v de $MgCl_2$ e 0,343% m/v de $CaCl_2$) e uma mistura de óleos, utilizados nos ensaios em diferentes temperaturas.

Os resultados evidenciam de forma considerável o efeito de redução de tensão interfacial obtidos pelo fluido de teste, contendo micelas alongadas de AASB, principalmente na temperatura de 60 °C, que é mais próxima da temperatura de reservatório. Mais uma vez o modelo proposto é corroborado, pela atuação do sistema desenvolvido no potencial aumento da eficiência de deslocamento (associado à redução da tensão interfacial).

Tabela 14: Resultados de tensão interfacial entre a salmoura sintética/ fluido teste com AASB-P100 e a mistura de óleo mineral/óleo morto com cicloexano.

Fluido	Óleo	Temperatura (°C)	Tensão Interfacial (mN/m)
Água Sintética	Mistura de óleo Mineral	25	28,7
	Óleo morto + cicloexano	60	15,0
Fluido Teste	Mistura de óleo mineral	25	0,78
	Óleo morto + cicloexano	60	0,07

4.2 Ensaio prévio de recuperação da viscosidade

Nesta etapa do trabalho foram realizados ensaios de recuperação de viscosidade, após cisalhamento constante seguido de repouso da amostra. As figuras 42 e 43 apresentam os resultados obtidos. É possível observar que os sistemas contendo as betaínas de coco e palma apresentaram os maiores valores de recuperação de viscosidade. Quando são utilizados polímeros de cadeia longa como viscosificantes em EOR, o cisalhamento constante frequentemente leva a uma diminuição da viscosidade com o tempo, devido à degradação dos polímeros. Contudo, os sistemas aqui avaliados são constituídos de micelas alongadas, que pro sua vez são estruturas mantidas por interações intermoleculares, sendo auto-regenerativas. Essa característica foi evidenciada pelos resultados obtidos.

4.3 Ensaios em Meio Poroso

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos pelo CENPES-Petrobras. Muitos dos detalhes são sigilosos. Por essa razão dados específicos serão omitidos em alguns casos.

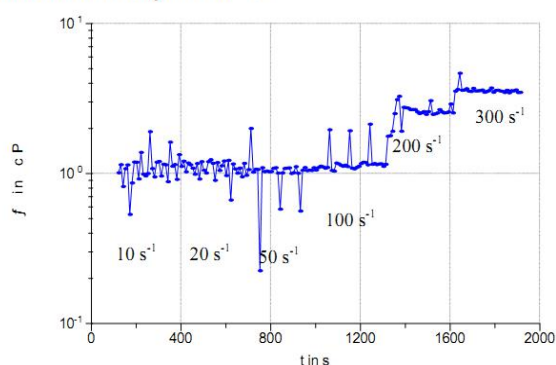
4.3.1 Em condições de Laboratório

As curvas de produção de óleo do fluido teste em N1 (contendo AASB-P) e do fluido comercial em N4 (contendo o surfactante comercial PETROSTEP®SB) estão apresentadas na figura 44. Estes sistemas se prestam à avaliação do caráter tensoativo do sistema desenvolvido. Verificou-se que a recuperação do fluido teste foi 79% maior que a do sistema

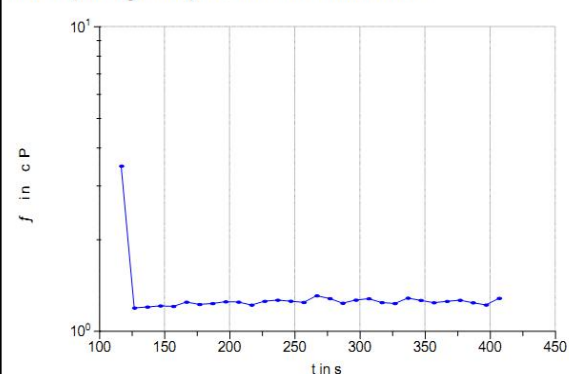
contendo o produto comercial, evidenciando a eficiência do sistema desenvolvido como tensoativo (eficiência de deslocamento).

A seguir são apresentadas as curvas de produção na figura 45 referentes à avaliação do caráter viscosificante dos sistemas desenvolvidos, em que na amostra N2 foi injetado o fluido teste (contendo AASB-P) e em N3 o fluido comercial (contendo o polímero comercial NA-125).

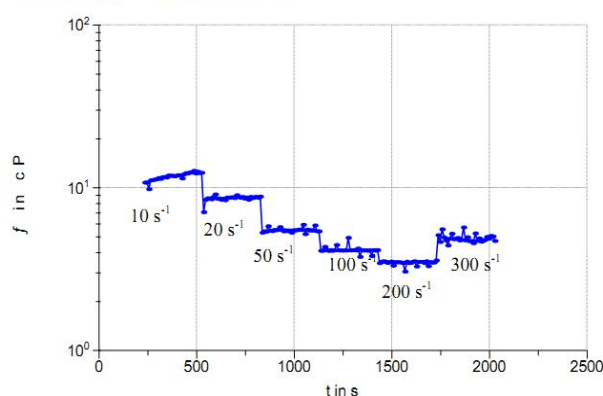
Betaína de soja a 25 °C



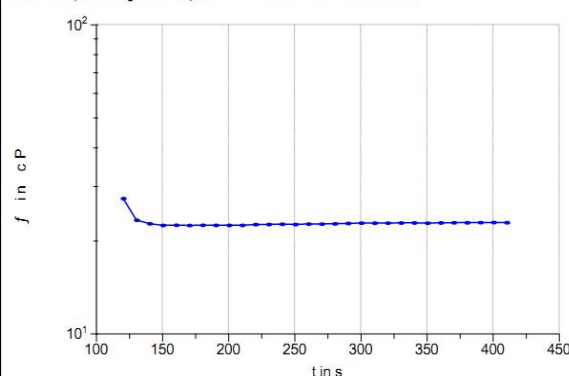
Recuperação após 1 h de descanso



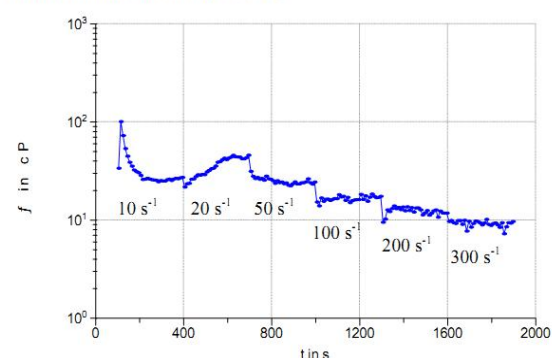
Betaína de Coco a 25 °C



Recuperação após 1 h de descanso



Betaína de Palma 25 °C



Recuperação após 1 h de descanso

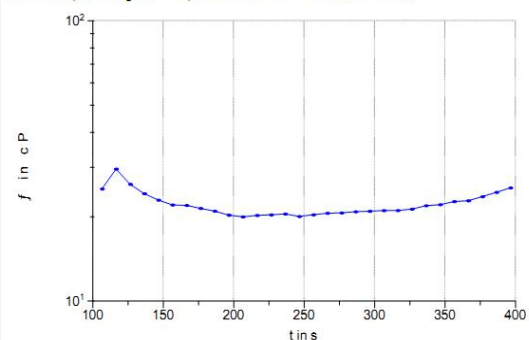


Figura 42: Rampas de taxa de cisalhamento, a 25°C, com concentração total de surfactantes igual a 0,3 % m/v. À direita, os gráficos da recuperação da viscosidade após 1 hora de descanso, em taxa de cisalhamento de 10 s⁻¹.

Ambos os fluidos apresentaram um desempenho similar nas condições trabalhadas, com viscosidades próximas à mistura com óleo e baixa produção depois da chegada do fluido na amostra (*breakthrough*). Esses resultados evidenciam o potencial dos sistemas de surfactantes desenvolvidos no aumento da eficiência de varrido, uma vez que o desempenho dos sistemas contendo micelas alongadas foi equivalente ao sistema comercial contendo polímero.

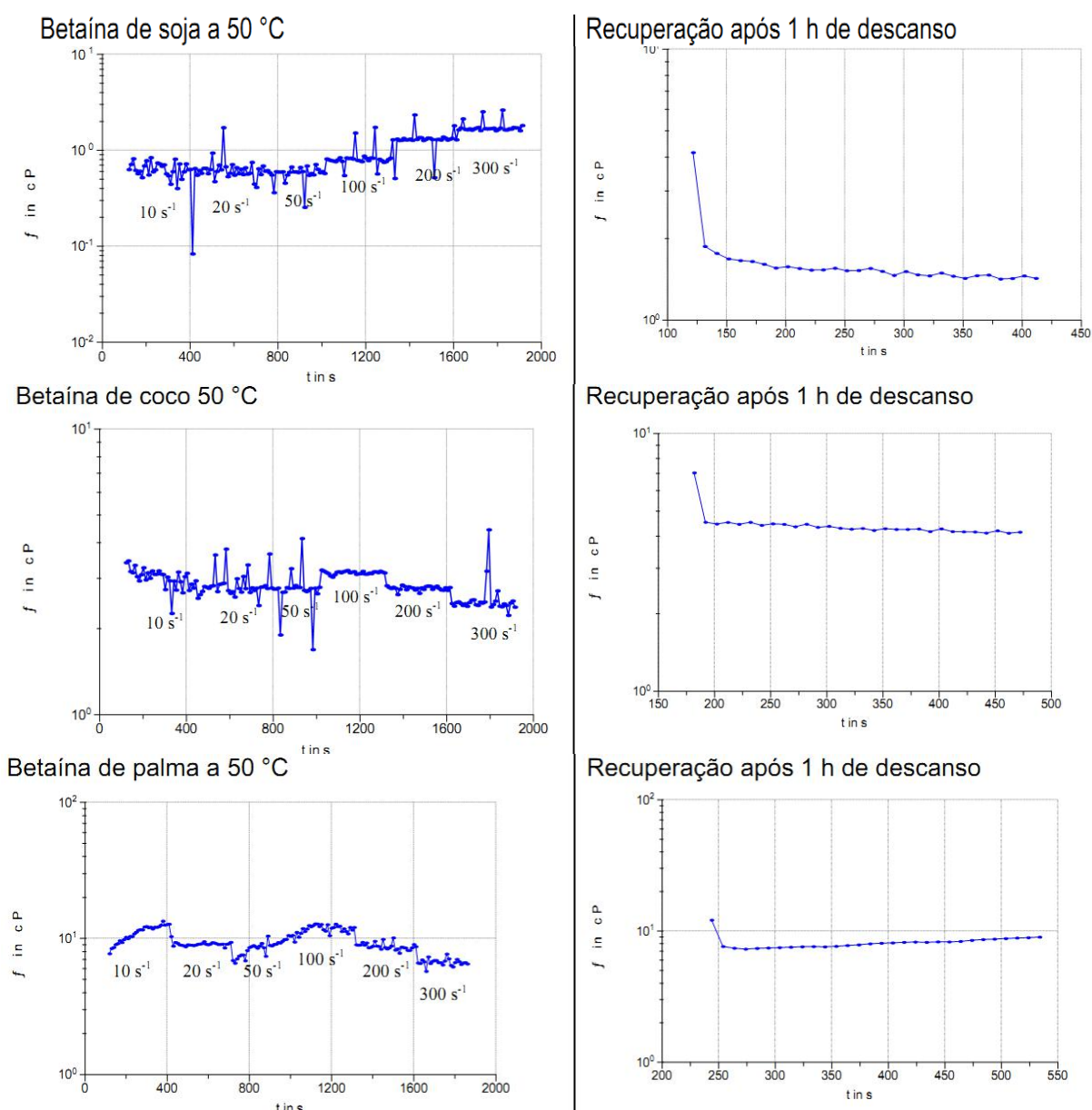


Figura 43: Rampas de taxa de cisalhamento, a 50 °C, com concentração total de surfactantes igual a 0,3 % m/v. À direita, os gráficos da recuperação da viscosidade após 1 hora de descanso, em taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} .

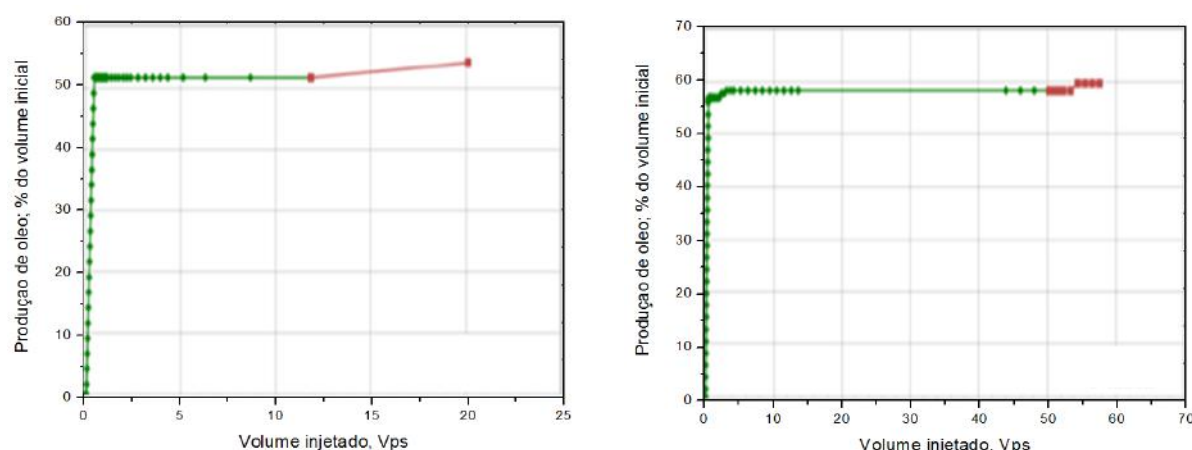


Figura 44: Curva de produção de óleo por volume injetado. Em verde temos a injeção da salmoura sintética e em vermelho o fluido teste (N1, gráfico da esquerda) e o fluido comercial (N4, gráfico da direita).

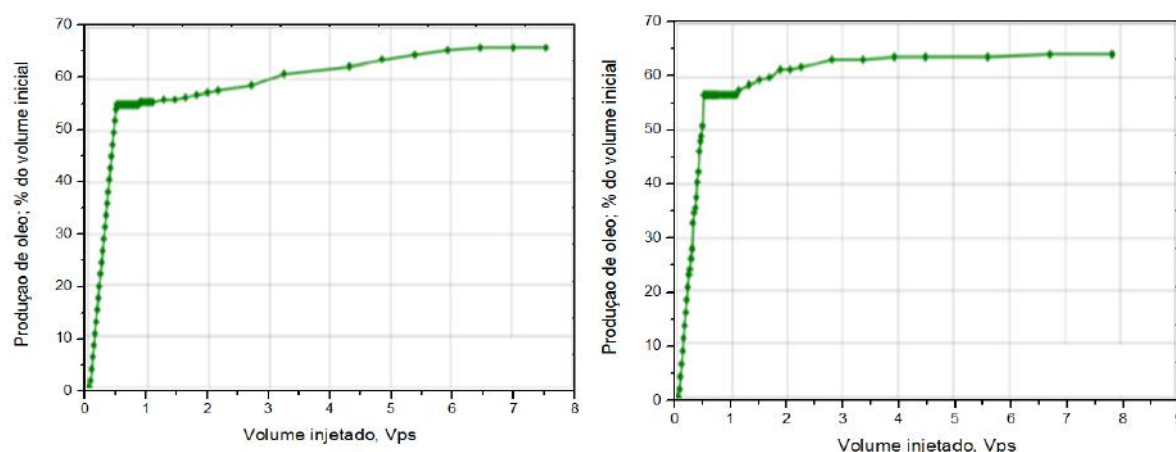


Figura 45 Curvas de produção de óleo por Volume injetado de salmoura sintética (N?). À esquerda o fluido teste e à direita o fluido comercial (N?).

4.3.2 Em condições de semirreservatório

A seguir são apresentadas as curvas de produção nas figuras 46 e 47 dos sistemas em condições de semirreservatório, para avaliação dos caracteres tensoativo e viscosificante. Os sistemas N5 e N6 foram utilizados na avaliação do caráter surfactante e os sistemas N7 e N8 para a avaliação do caráter o viscosificante. Para tal, nas amostras N5 e N7 foi injetado o surfactante desenvolvido AASB-P, enquanto nas amostras N6 e N8 foram injetados o surfactante comercial PETROSTEP®SB e o polímero comercial NA-125, respectivamente. É possível observar que na avaliação do caráter surfactante o fluido teste obteve melhor resultado que o fluido comercial. No entanto, quanto ao caráter viscosificante o fluido comercial teve melhor resultado que o fluido teste (Figura 49).

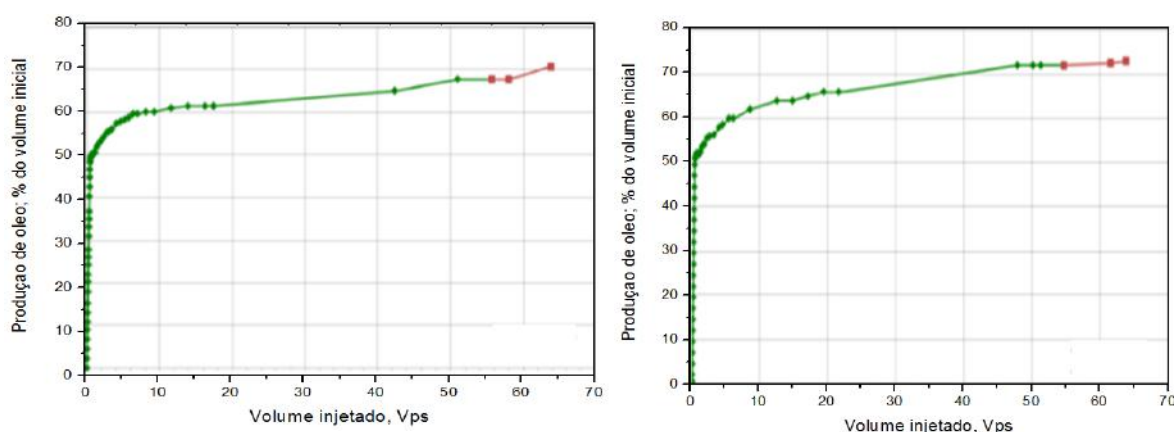


Figura 46: Curva de produção de óleo por Volume injetado de salmoura sintética. Nas curvas em verde temos a injeção da salmoura sintética. Nas curvas em vermelho temos à esquerda o fluido teste (na amostra N5) e à direita o fluido comercial (na amostra N6).

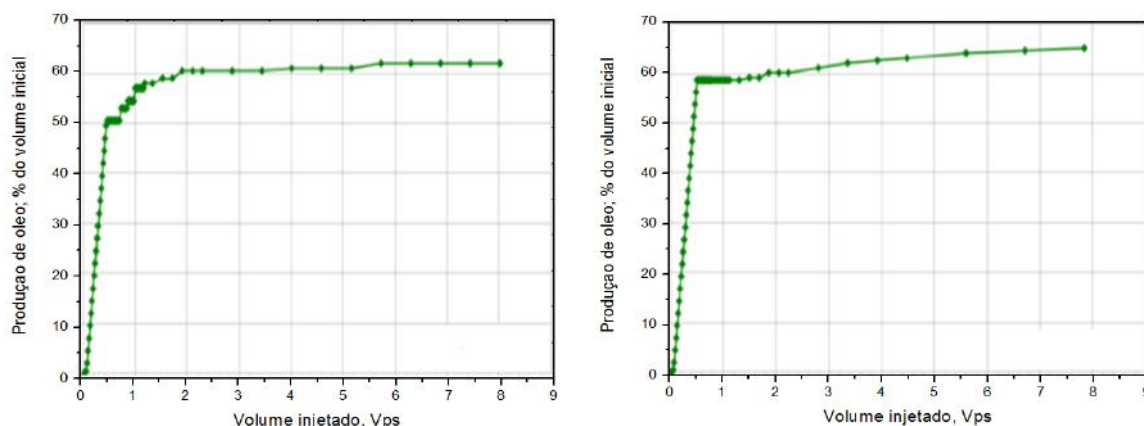


Figura 47: Curvas de produção de óleo por Volume injetado de salmoura sintética. À esquerda o fluido teste e à direita o fluido comercial.

A avaliação do caráter viscosificante em condições de reservatório foi a única das avaliações realizadas em que o fluido comercial obteve melhor resultado que o fluido teste. Ensaio em meio poroso, no geral, são demorados, levam cerca de três meses para serem concluídos, podendo haver alterações nos produtos durante o processo. Tendo isso em vista, foram realizadas duas novas medidas em reômetro: a primeira foi com o sistema que foi utilizado no meio poroso, e a segunda, com um sistema equivalente recém-preparado. Ambos os sistemas foram feitos com o produto da mesma batelada na síntese da AASB-P, no entanto, cada uma foi preparada em tempos distintos, ou seja, a solução utilizada no ensaio de meio poroso era mais antiga.

A figura 48 apresenta o comportamento reológico das duas soluções ao se variar a taxa de cisalhamento. É possível notar que os sistemas contendo AASB-P mudam seu

comportamento ao longo do tempo. Provavelmente esse foi o motivo do desempenho inferior da avaliação do caráter viscosificante. O modo de estocagem, o tempo e a presença de bactericidas podem ser fatores cruciais para viabilizar a aplicação dos produtos sintetizados.

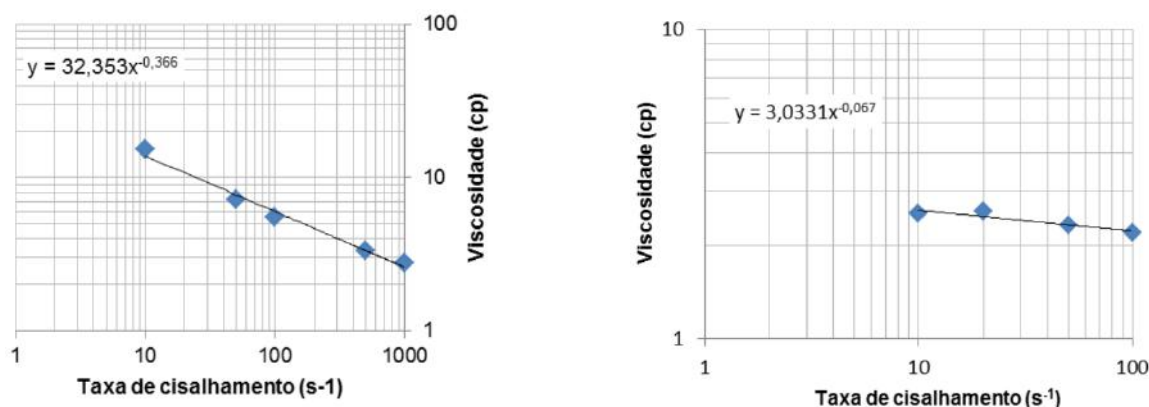


Figura 48: Viscosidade por taxa de cisalhamento. À esquerda a solução recém-preparada e à direita a solução que foi utilizada em meio poroso.

4.4 Degradação mecânica por cisalhamento capilar

Neste teste foram utilizadas duas soluções como controle a fim de comparar com fluido teste: uma contendo 0,050 % m/v (500 ppm) e outra contendo 0,170% m/v (1700 ppm) de um polímero comercial comumente empregado em EOR como viscosificante para atuação em varrido. O gráfico mostrado na figura 49 apresenta os resultados obtidos em termos da taxa de degradação pelo cisalhamento dos fluidos analisados.

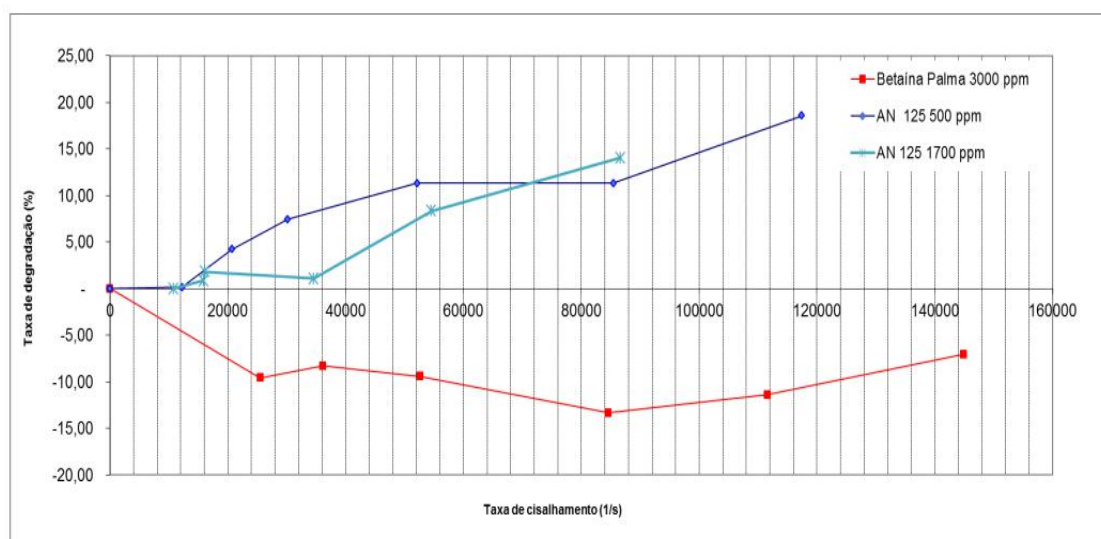


Figura 49: Comparação da taxa de degradação por taxa de cisalhamento dos três fluidos avaliados.

O fluido contendo AASB-P obteve o melhor resultado entre os três sistemas, apresentando taxa de degradação negativa. Vale ressaltar que a taxa de degradação neste

ensaio é estimada com base na perda de viscosidade ao longo do tempo a uma taxa de cisalhamento constante. Dessa forma, uma taxa negativa de degradação significa que a viscosidade do sistema aumentou ao longo do tempo ao invés de diminuir. Polímeros de cadeia longa degradam-se através de quebra mecânica de ligações pela ação do cisalhamento, diminuindo sua massa molar, e consequentemente a capacidade de entrelaçamentos, levando à diminuição de viscosidade, de modo irreversível. No caso de micelas alongadas o cisalhamento promove apenas o rompimento das interações intermoleculares que sustentam a estrutura, havendo quebras e recombinações constantes.

É possível que o alto cisalhamento tenha promovido colisões entre micelas de tal forma ao longo do tempo que diferentes micelas alongadas mesclaram-se, tendo como saldo o aumento global do comprimento micelar da estrutura, resultando em aumento de viscosidade com o tempo. Esse comportamento acabaria por refletir em uma suposta "degradação negativa", como foi observado.

5. Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho levam a concluir que as micelas alongadas, formadas a partir de surfactantes do tipo alquilamidossulfobetaina (AASB), são uma alternativa promissora para injeção em EOR (do inglês *Enhanced Oil Recovery*). Além disso, são materiais de obtenção relativamente fácil, sendo provenientes de matéria prima com relativa abundância no mercado.

Os estudos reológicos revelaram que cada AASB sintetizada se comporta de forma diferente, devido a variações de composição dos ácidos graxos presentes em cada oleaginosa avaliada. Entre os produtos nos quais o trabalho se deteve, a AASB de Palma obteve destaque. Mostrou-se capaz de atuar tanto como agente viscosificante como agente redutor de tensão interfacial, aumentando assim, as eficiências de varrido e deslocamento em um único sistema. Como ponto negativo, verificou-se que as AASBs, quando estocadas em meio aquoso por um tempo prolongado, têm seu potencial viscosificante reduzido.

Os fluidos preparados com os surfactantes testados alcançaram baixas tensões interfaciais quando testados em óleo, além de apresentaram propriedades viscoelásticas. As medidas de taxa de degradação evidenciaram ainda que as micelas alongadas presentes nesses fluidos são auto-regenerativas. Além disso, conseguiram, no geral, uma maior recuperação de óleo incremental que os produtos comerciais com os quais foram comparados.

As nanopartículas de sílica modificadas com copolímero termosensível apresentaram dificuldades em manterem-se estáveis nos sistemas. No entanto, mostraram ter grande potencial para aumentar a viscosidade dos sistemas quando este é submetido a temperaturas maiores e próximas do ponto de névoa (*cloud point*) do copolímero. O CpM600, copolímero com menor massa molar e baixo valor de *cloud point*, foi o que gerou o complexo nanopartícula-copolímero que permaneceu estável por mais tempo em meio aquoso.

A despeito dos fatos citados, as micelas alongadas se mostram altamente promissoras para uso em recuperação avançada de petróleo. No entanto, ajustes precisam ser feitos, principalmente com relação à estabilidade dos sistemas de nanopartículas. A adição de nanossílica modificada é um atrativo muito interessante para o projeto, contudo o método utilizado de modificação deverá ser reavaliado em trabalhos futuros.

Com um número cada vez menor de novos poços petrolíferos a serem descobertos, o melhor caminho é investir em novas tecnologias que possam aumentar a produtividade de campos maduros. Nesse sentido, os sistemas de micelas alongadas com nanopartículas possuem excelentes perspectivas tanto acadêmicas quanto de aplicação.

Recomendações

Abaixo seguem algumas recomendações e sugestões para a implementação de pesquisas futuras, sobre micelas alongadas e nanopartículas funcionalizadas.

Existem muitas fontes de borras ácidas, misturas de ácidos graxos livres, além das estudadas neste projeto, que podem ser utilizadas como matérias-primas para a produção de AASB. Além disso, como o tempo de realização deste trabalho foi limitado, não sendo possível avaliar em maior extensão variáveis como tipo de cossurfactante, salinidade, pH e temperatura, em que cada sistema contendo AASB tivesse a viscosidade máxima.

Outros métodos de modificação de nanopartículas podem ser utilizados, como a síntese direta e a funcionalização via ligação covalente (ao invés de interações e formação de complexos). É ilimitado o número de possibilidades a serem criadas.

6. Referencias Bibliográficas

- [1] BRASIL. Decreto-lei nº 9.478, de agosto de 1997. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 6 agosto 1997. Seção II, Art 6º § 1º.
- [2] SHENG, J. J, Modern Chermical Enhanced Oil Recovery, Elsevier, 2011
- [3] REDAÇÃO. *O que é petróleo?* Jornal Ambiente Brasil, Local, s/d. Disponível em <http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/petroleo/petroleo_-_o_que_e%3F.html> Acesso em: 14 jan. 2014.
- [4] REDAÇÃO. *Conceito de Petróleo*, Conceito de, blog, 22 maio 2013. Disponível em <<http://conceito.de/petroleo>> Acesso em: 14 jan. 2014.
- [5] REDAÇÃO. *O que é petróleo*. Departamento de Engenharia de Petróleo, UNICAMP, blog, sem data. Disponível em <<http://www.dep.fem.unicamp.br/drupal/?q=node/27>> Acesso em: 14 jan. 2014.
- [6] REDAÇÃO. *A origem do Petróleo*. Instituto de Física, Centro de Ensino e Pesquisa Aplicada – USP, blog, sem data. Disponível em <<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/origem.html>> Acesso em: 14 jan. 2014.
- [7] BARROS, F., *Formação do Petróleo*. Filipe de Barros, blog, 20 abril 2009. Disponível em <<http://filipedebarrros.wordpress.com/tag/formacao-do-petroleo-teoria-organica/>> Acesso em: 14 jan. 2014.
- [8] GARCEZ, C. A. G. *A origem inorgânica do Petróleo*, SEESP, blog, sem data. Disponível em < <http://www.seesp.org.br/site/todas-as-edicoes-do-je/44-je-328/342-opinioa-a-origem-inorganica-do-petroleo-.html> > Acesso em: 14 jan. 2014.
- [9] REDAÇÃO. *Origem*, Histpetroleo, blog, sem data. Disponível em <<http://histpetroleo.no.sapo.pt/origem.htm>> Acesso em: 22 jan. 2014.
- [10] TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. *Petroleum formation and occurrence*. 2º edição. Rev. e aum. Berlin: Springer-Velag, 1984

-
- [11] ZÍLIO, E. L. PINTO, U. B. *Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros*. Bol. Téc. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 45 (1): 21-25, jan./mar. 2002
- [12] NURMI, R. *The Making of Oil: Birth of a Reservoir, Schlumberger Excellence in Educational Development*, blog, sem data. Disponível em <<http://www.planetseed.com/home/scictr/watch/makingoi/birth/index.htm>> Acesso em: 22 jan. 2014
- [13] GLESIAS, R. *Conceitos de Engenharia de Reservatório*. CEPAC, Porto Alegre, 2009. Disponível em <http://www.pucrs.br/cepac/download/Eng_Reservatorio_CCS.pdf> Acesso em: 22 jan. 2014
- [14] MILANI, E. J. et al. *Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas*. Brazilian Journal of Geophysics, v. 18, n. 3, 2000, p. 351-396. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbg/v18n3/a12v18n3.pdf>> Acesso em: 26 de jun. 2014.
- [15] THOMAS J. E., et al. *Fundamentos da Engenharia de Petróleo*, Editora Interciencia, 2º Edição 2004.
- [16] CONTRERAS S. A.C E CASTRO J. C., *Metodologia para determinar parâmetros petrofísicos de corte em um campo de petróleo: o caso Socororo, bacia do Oriente, Venezuela*, R. Esc. Minas, Ouro Preto, 65(3), 305-312, jul. set. | 2012.
- [17] CURBELO, F. D. – *Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos*. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Áreas de concentração: Processos de separação e Tecnologia de tensoativos.
- [18] VOLTATONI, T., *Emprego de ciclodextrinas para a recuperação avançada de petróleo* Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Energia Universidade Federal do ABC, 2012.
- [19] RODRIGUES Jr., J. A. *Sistemas associativos e nanoestruturados na exploração e produção de petróleo* Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química UFRJ/IQ, 2010
-

-
- [20] KRISTER HOLMBERG, BO J'ONSSON, BENGTKRONBERG AND BJ'ORN LINDMAN, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2002 John Wiley & Sons, Ltd. Inglaterra
- [21] SHOWELL, M. S., *Handbook of detergents, part d: formulation, volume 128; surfactant*, Science series, 2005.
- [22] ROSSI, C. G. F.T., et al, *Tensoativos uma abordagem básica e perspectivas para a aplicabilidade industrial*. Revista Universitária Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ, EDUR, v. 25, n. 1-2, p 59-71, 2006.
- [23] KUNJAPPU, J. T., *Ink chemistry*, Royal Society of Chemistry, Disponível em <<http://www.rsc.org/chemistryworld/issues/2003/march/inkchemistry.asp>> Acesso em 25 de mar. 2014.
- [24] SAMPPA RYHANEN, *Biophysical Studies on Cationic Liposomes*, Discertação. University of Helsinki. 2006
- [25] REDAÇÃO, *Nanowerk News*, Julho de 2009. Disponível em <<http://www.nanowerk.com/news/newsid=11536.php>> Acesso em: 19 de abr. 2014.
- [26] QIAO YAN, et al, *Metal-Driven Viscoelastic Wormlike Micelle in Anionic/Zwitterionic Surfactant Systems and Template-Directed Synthesis of Dendritic Silver Nanostructures*, Langmuir, 2011, 27 (5), 1718-1723
- [27] HELGESON, M. E., et al, *Formation and Rheology of Viscoelastic "Double Networks" in wormlike micelle – nanoparticle mixtures*, Langmuir, 2010, 26 (11), 8049-8060
- [28] XIAOYING HU, et al, *Effect of Divalent cationic ions on the adsorption behavior of zwitterionic surfactant at silica/solution interface*, J. Phys. Chem. B 2010, 144, 8910-8916.
- [29] ROSSI, C. G. F. T., et al *Microemulsões: Uma Abordagem Básica E Perspectivas Para Aplicabilidade Industrial*. Revista Universitária Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR , v. 26, n. 1-2, p. 45-66, jan-dez., 2007.
- [30] TALMON, Y.; PRAGER, S., J. Chem. Phys. 76 (3), 1535-1538, 1982.
-

-
- [31] JIAN, X., et al, *Colloids and Surfaces A* 191, 269-278, 2001.
- [32] MISHRA, B. K., et al, *Colloids and Surfaces* 56, 229-238, 1991.
- [33] DAMASCENO, B.P.G.L.; SILVA, J.A.; OLIVEIRA, E.E.; SILVEIRA, W.L.L.; ARAÚJO, I.B.; OLIVEIRA, A.G.4; EGITO, E.S.T., *Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis*, *Rev Ciênc Farm Básica Apl.*, 2011;32(1):9-18
- [34] OLIVEIRA A., G., et al, *Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos* *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* vol. 41, n. 03, jul./set., 2005
- [35] PIDGEONA N., e ROGERS-HAYDENA T. *Opening up nanotechnology dialogue with the publics: Risk communication or 'upstream engagement'?* *Health, Risk & Society* vol. 9, n.02, págs 191-210 2007
- [36] HENDI S., S., et al, *Priority Assessment of Investment in Development of Nanotechnology in Upstream Petroleum Industry*, Society of Petroleum Engineers, SPE Saudia Arabia Section Technical Symposium, 9-11 May, AlKhobar, Saudi Arabia
- [37] ALBINO, F., F., M., *Preparação de nanopartículas funcionalizadas do tipo casca-núcleo à base de poliestireno e poli(acrilato de butila) para processamento baroplástico*. Dissertação Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 2009
- [38] PROBST, L., F., D., et al, *Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Níquel dispersas em matriz mesoporosa de óxido de sílica*. *Química Nova*, vol. 25, n. 06, 935-942, 2002
- [39] BORIN, F., FRAGA, A. *A evolução dos óleos vegetais*, 04 Mar 2013. *Globo Rural*. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/insumo/a-evolucao-oleos-vegetais-040313.htm> >, Acesso em: 20 de jul. 2014.
- [40] NUNES S. P., *Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil*, Boletim eletrônico DESER. Postado em Junho 2007. Disponível em <<http://www.deser.org.br/documentos/doc/Produ%C3%A7%C3%A3o%20e%20consumo%20de%20%C3%B3leos%20vegetais.pdf>> Acesso em: 08 de ago.2014.
-

-
- [41] RDC N°482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA. Disponível em <<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8994-1-0%5D.pdf>> Acesso em: 08 de ago. 2014.
- [42] REDA, S. Y., CARNEIRO, P. I. B., *Óleos e gorduras; aplicações e implicações*, Revista Analytica, Fevereiro/Março 2007, N° 27.
- [43] CORTES. N., *Mercado De Óleos Vegetais*, ABIOVE, Disponível em <www.cdes.gov.br/.../movimentando-o-brasil-a-biodiesel-conselheiro-nelson> Acesso em: 08 ago. 2014.
- [44] BARBOSA, M.Z., Informativo; *Óleos Vegetais para Alimentos ou para Biodiesel?*, Instituto de Economia Agrícola, Disponível em <<http://www.iea.sp.gov.br/out/LerTexto.php?codTexto=12153>> Acesso em: 16 jan. 2015
- [45] FIRESTONE D., *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes* – AOCS, Press, 2º Edição; 1999.
- [46] CHU, Z.; FENG, Y. A. *Facile Route towards the Preparation of Ultra-Long-Chain Amidosulfobetaine Surfactants*. Synlett, v. 16, p. 2655–2658, 2009.
- [47] FRANCIS, C. M. CHEN AND N. LEO BENOITON. *A new method of quartenizing amines use in amino acid and peptide chemistry*. Can J. Chem, 54, 3310 (1976).
- [48] MANUAL. *Zetasizer Nano Series User Manual* MAN0317 Issue1. 1 Feb. 2004. Malvern Instruments Ltd.
- [49] TONEGUTTI, C. A., *Aula de Reologia*. Disponível em <http://www.quimica.ufpr.br/tonegutti/CQ170/Aula_Reologia.pdf> Acesso em: 27 jan. 2015
- [50] MEDEIROS, E. P., *Óleo de Mamona*, Agência Embrapa de Informação Tecnológica Disponível em <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/mamona/arvore>> Acesso em: 22 jan. 2014
- [51] CANCIAM, C. A., *Revista da Universidade Vale do Rio Verde, Três Corações*, v. 10, n. 2, p. 202-210, ago./dez. 2012
-

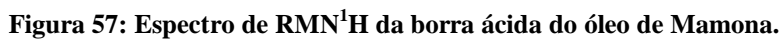
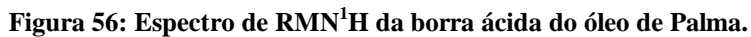
- [52] CANCIAM, C. A., *Revista CIATEC – UPF*, vol.4 (2), p.p.42-50, 2012
- [53] BEZERRA, J. R.M.V., et al, *Ambiência Guarapuava*, PR v.5 n.1 p.37 - 47 Jan./Abr. 2009
- [54] SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C. *Spectrometric Identification of Organic compounds*, 4th Edition, John Wiley, 1981.
- [55] LEE, S. K. Development of a Comprehensive Rheological Property Database for EOR Polymers. . Society of Petroleum Engineers, 2009.
- [56] Spectral Database for Organic Compounds SDBS, Disponível em < http://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi > Acesso em 27 jan. 2015.

1,3 Propano Sultona

O=S1OCCO1

ppm

75



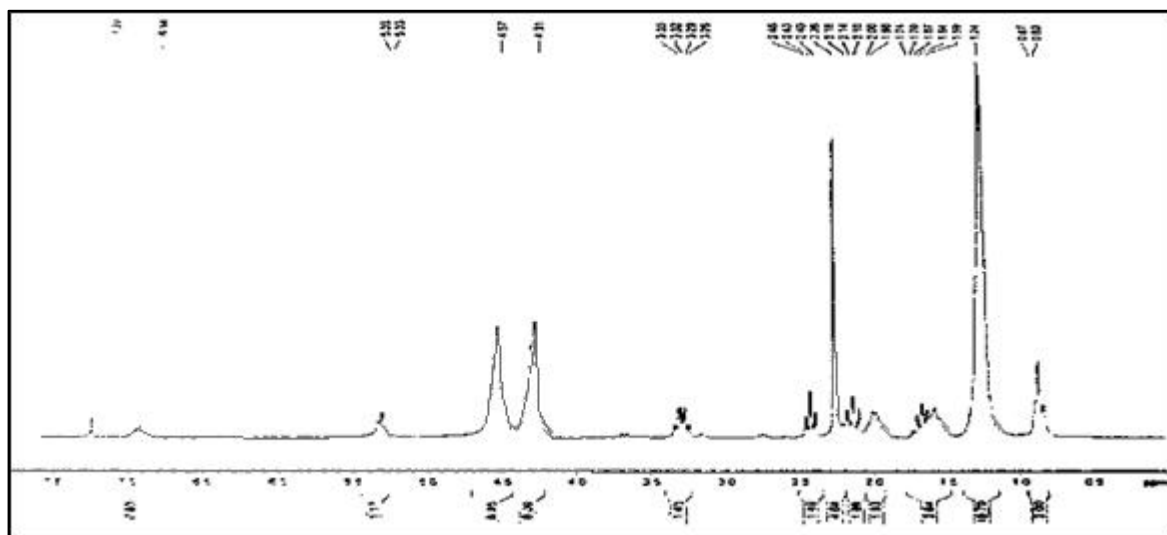


Figura 59: Espectro de RMN¹H da amidoamina do óleo de palma.

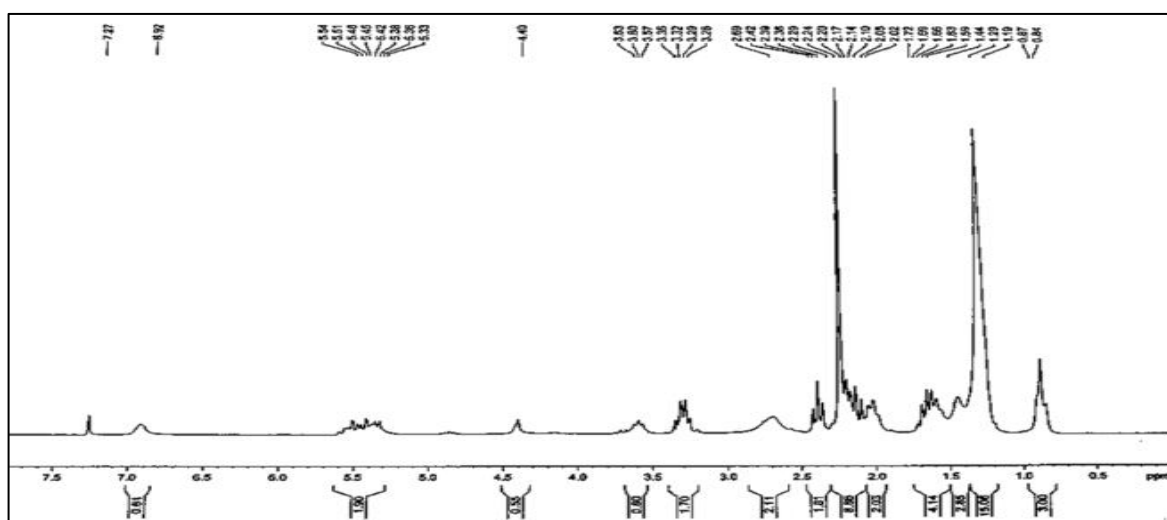


Figura 60: Espectro de RMN¹H da amidoamina do óleo de mamona.

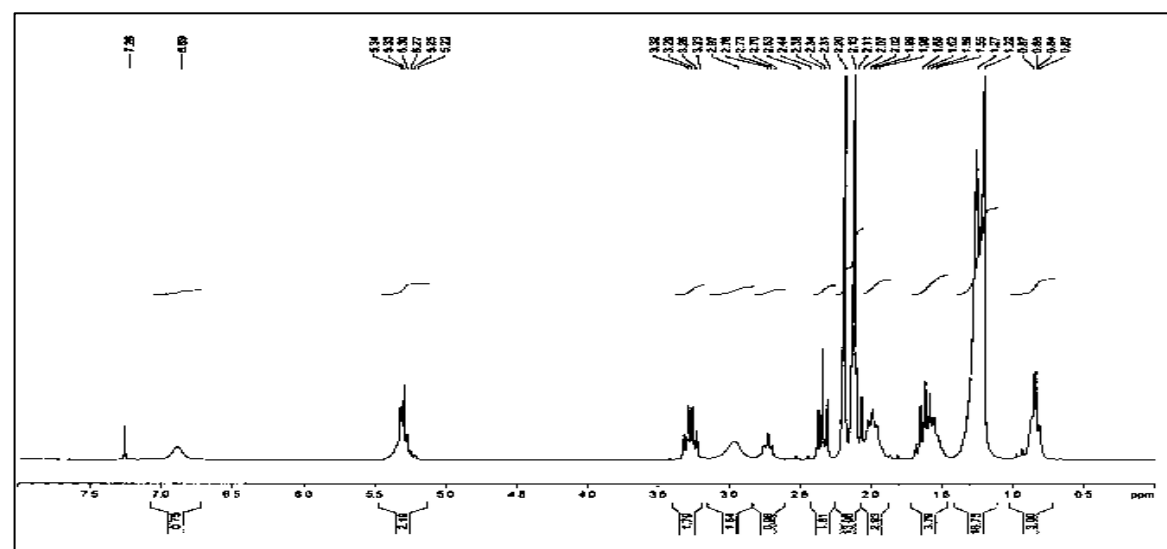


Figura 61: Espectro de RMN¹H da alquilamidossulfobetaina do óleo de soja.

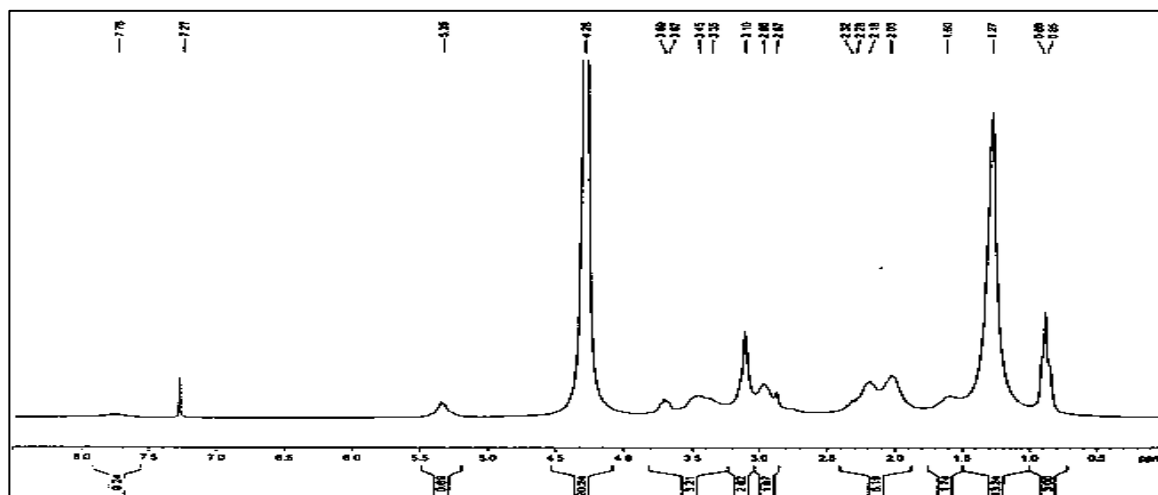


Figura 62: Espectro de RMN¹H da alquilamidossulfobetaina do óleo de palma.

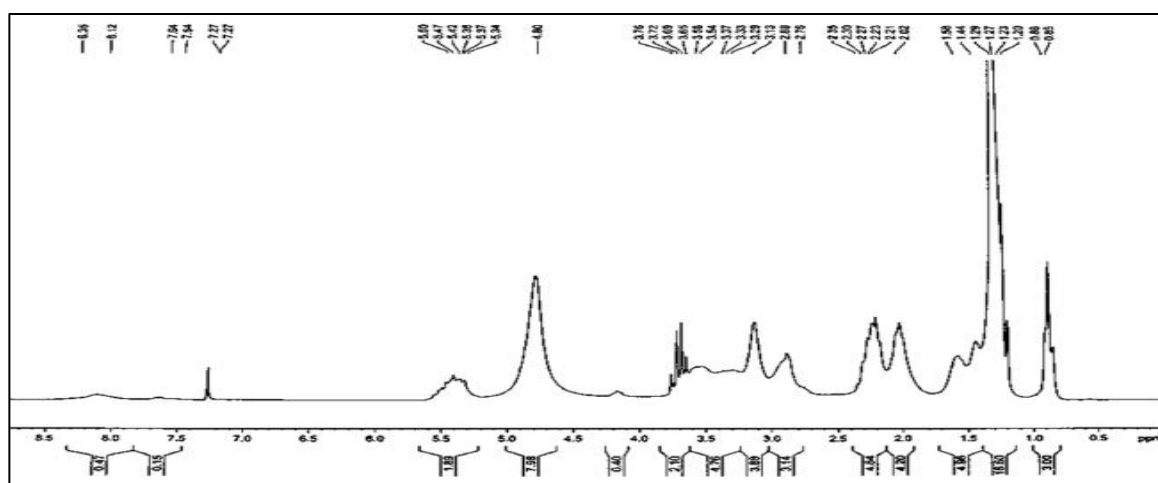


Figura 63: Espectro de RMN¹H da alquilamidossulfobetaina do óleo de mamona.

Espectrometria no Infravermelho - FTIR

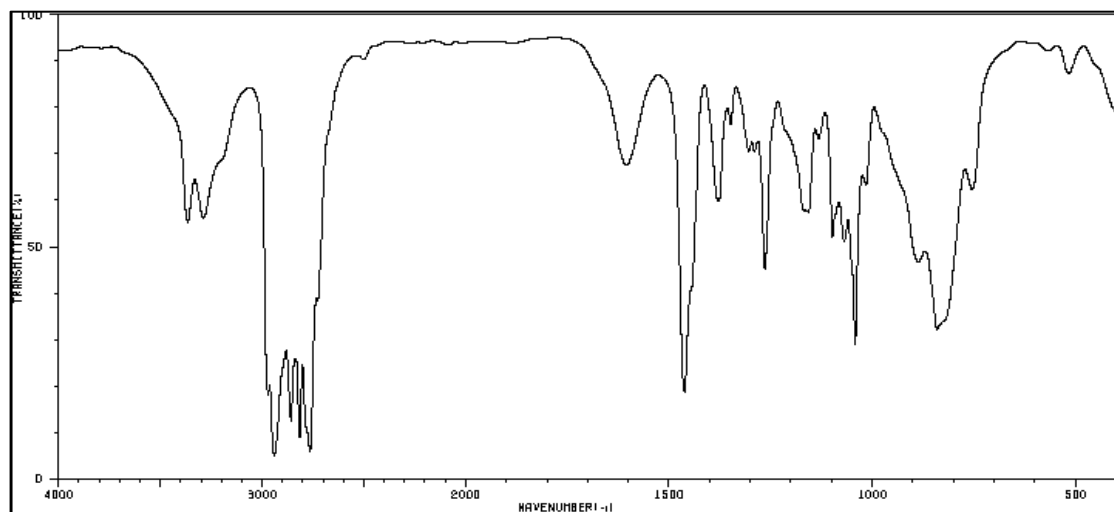


Figura 64: Espectro de infravermelho de *N,N* Dimetil 1,3 Propanodiamina [56].

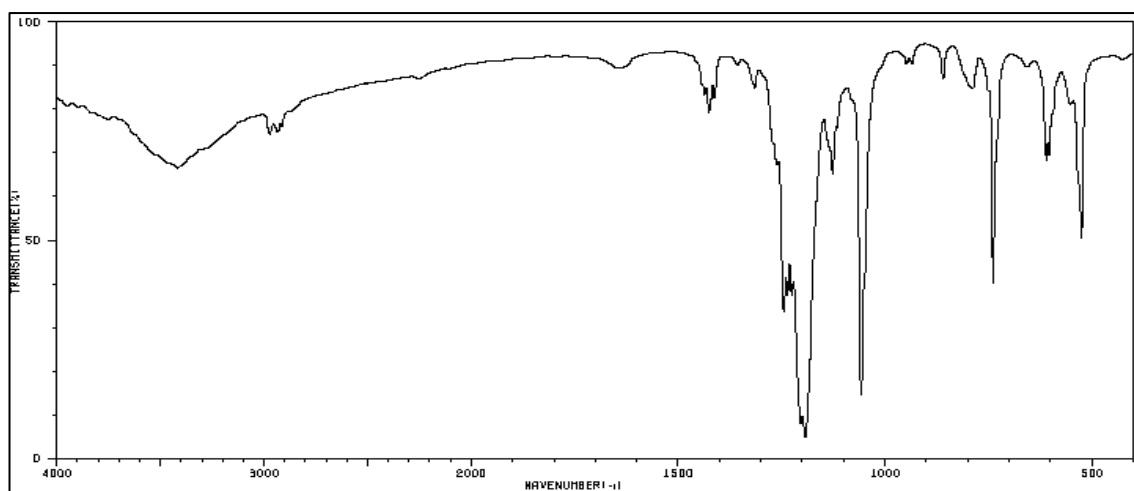


Figura 65: Espectro de infravermelho de 1,3 propanosultona. [56]

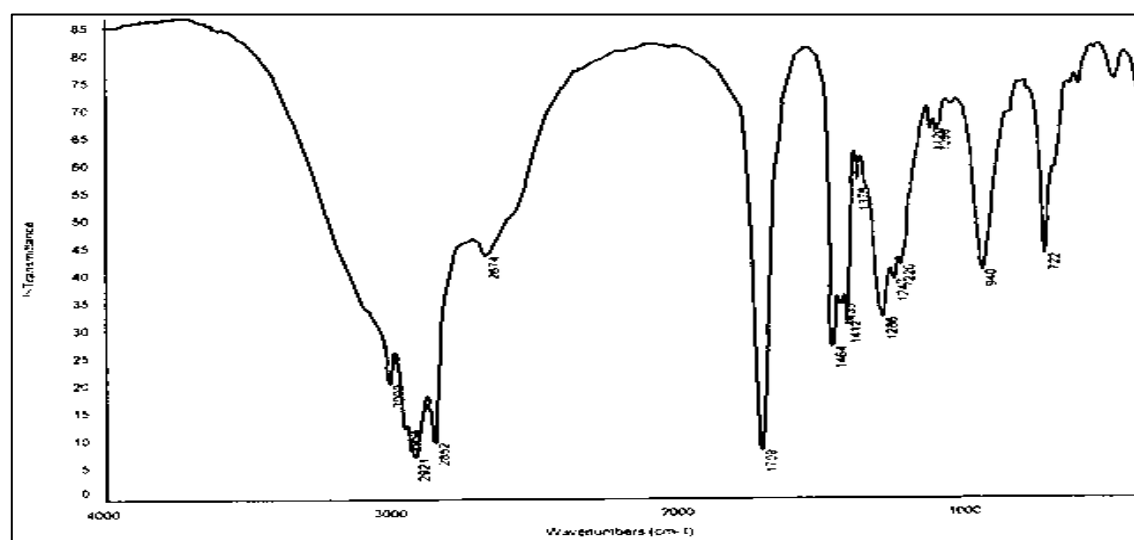


Figura 66: Espectro de infravermelho da borra ácida do óleo de soja.

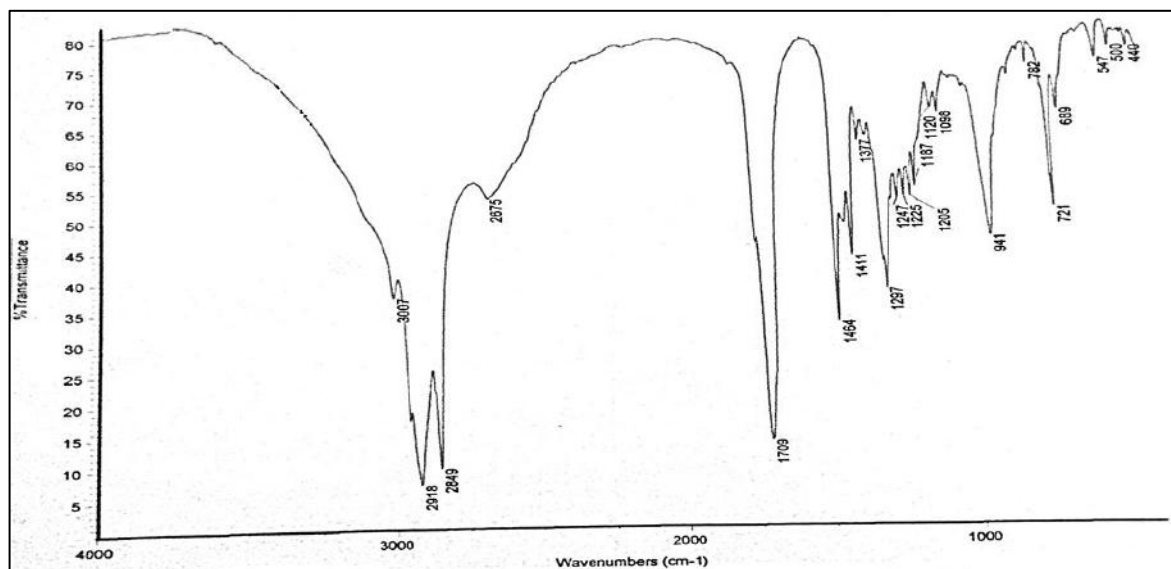


Figura 67: Espectro de infravermelho da borra ácida do óleo de palma

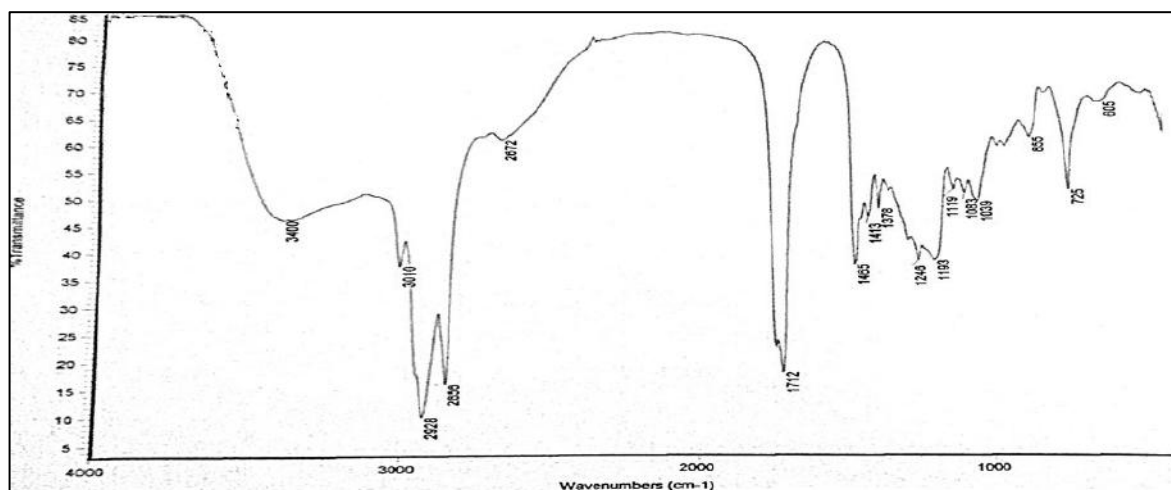


Figura 68: Espectro de infravermelho da borra ácida do óleo de mamona

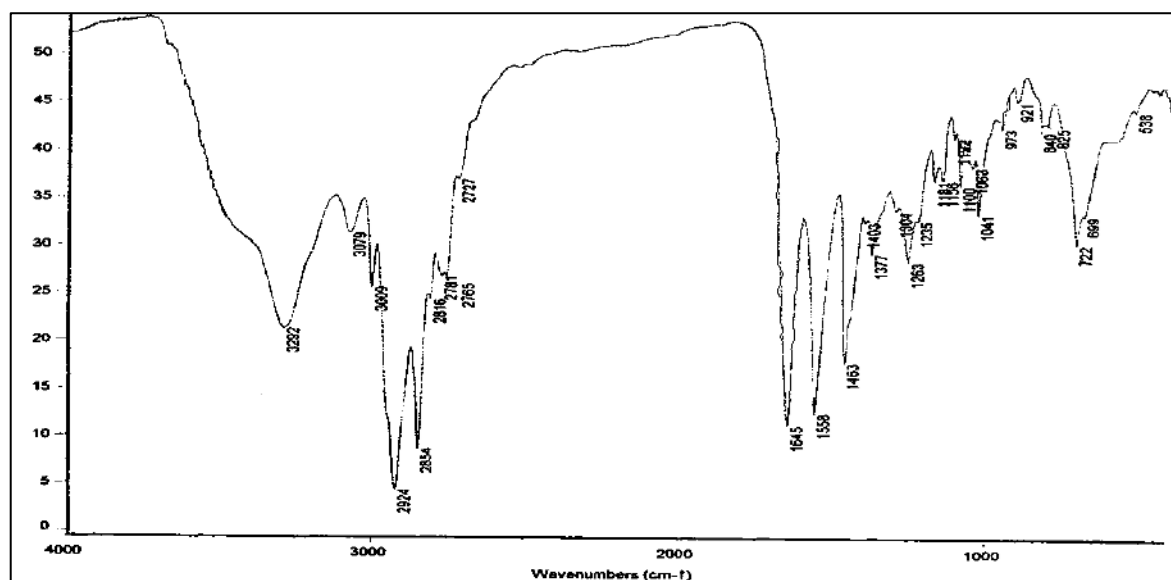


Figura 69: Espectro de infravermelho da amidoamina do óleo de soja

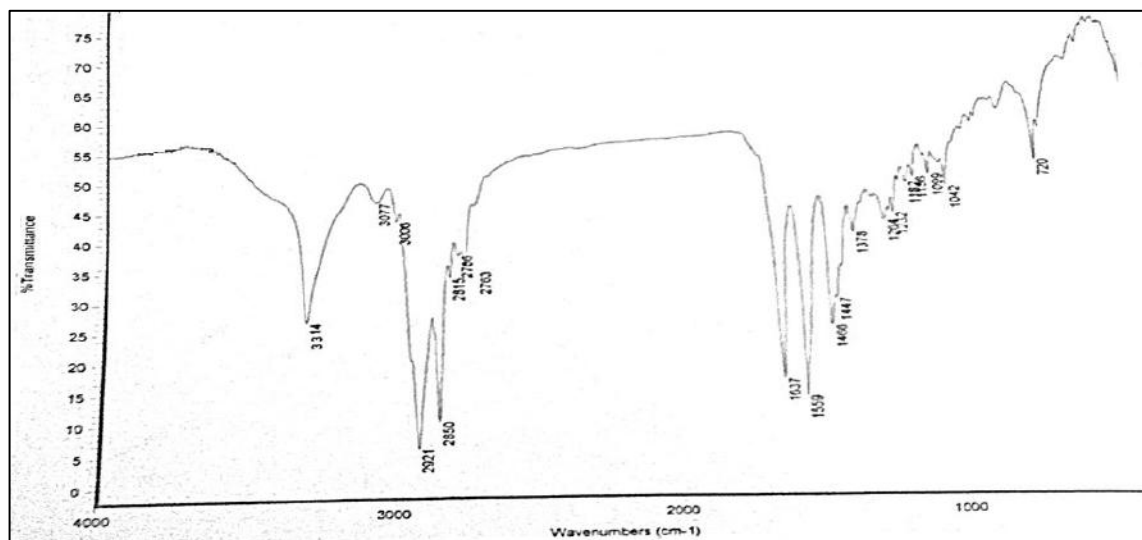


Figura 70: Espectro de infravermelho da amidoamina do óleo de palma

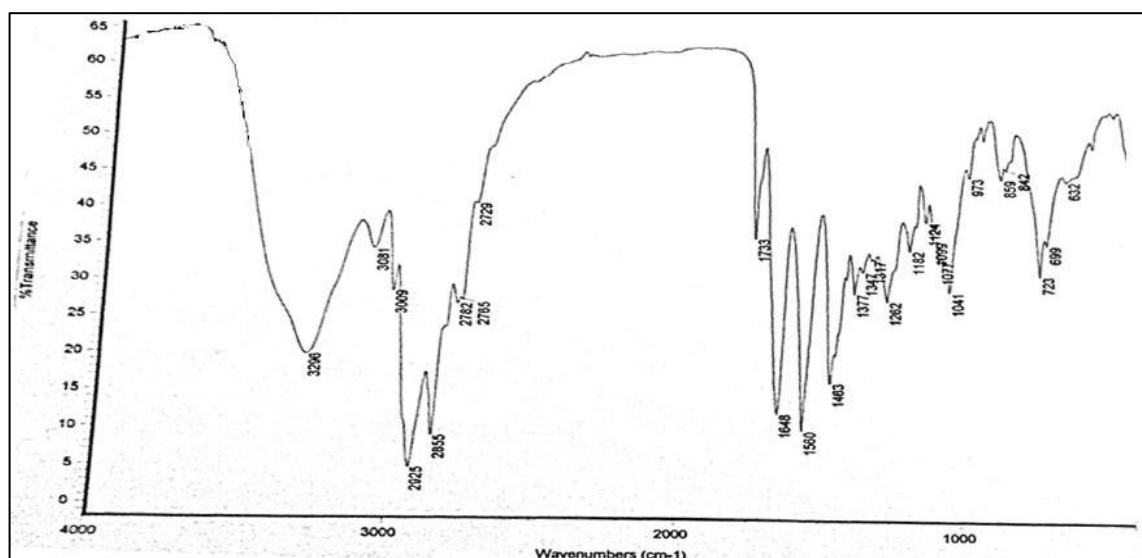


Figura 71: Espectro de infravermelho da amidoamina do óleo de mamona

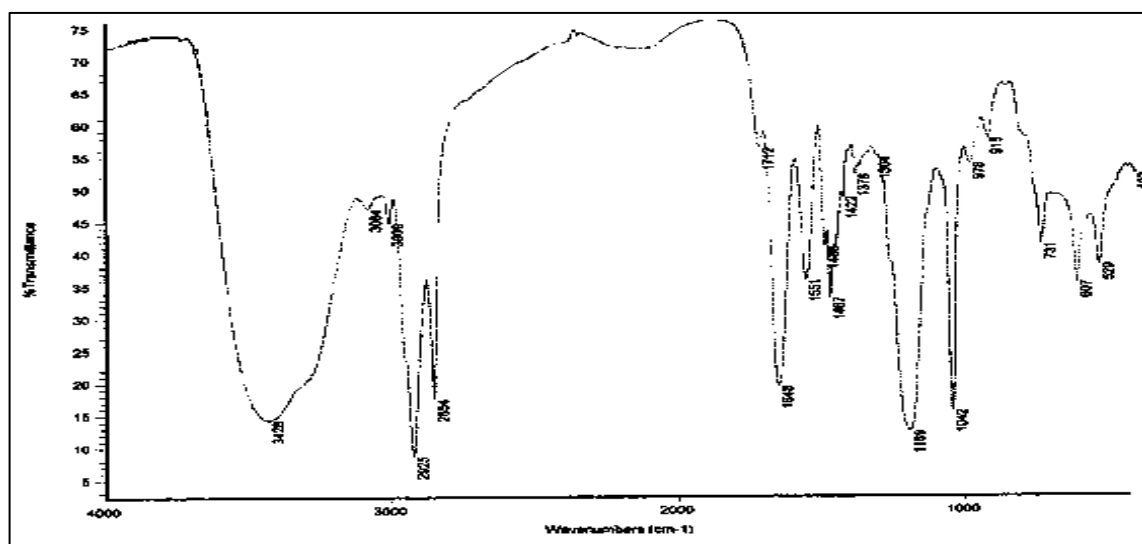


Figura 72: Espectro de infravermelho da alquilamidossulfobetaina do óleo de soja

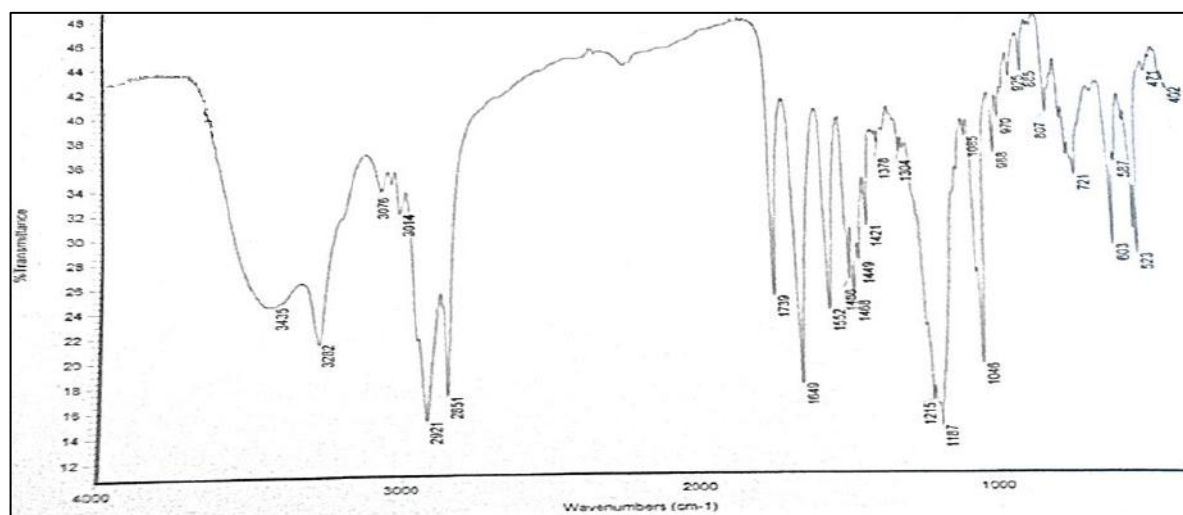


Figura 73: Espectro de infravermelho da alquilamidosulfobetaina do óleo de palma

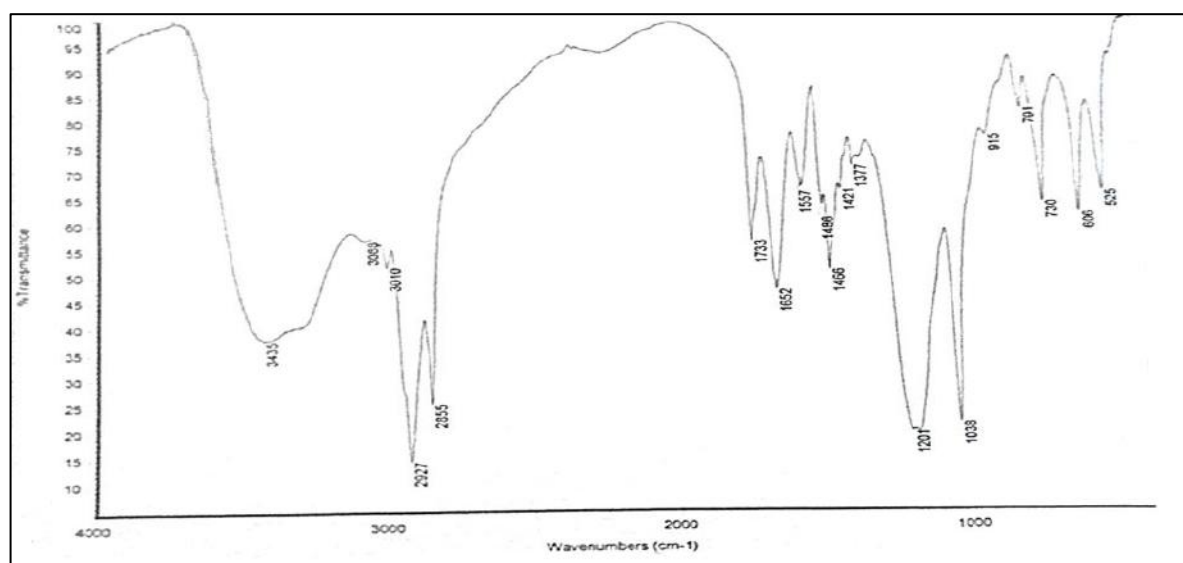


Figura 74: Espectro de infravermelho da alquilamidosulfobetaina do óleo de mamona

Apêndice B: Curvas Reológicas

Adição de Cossurfactante

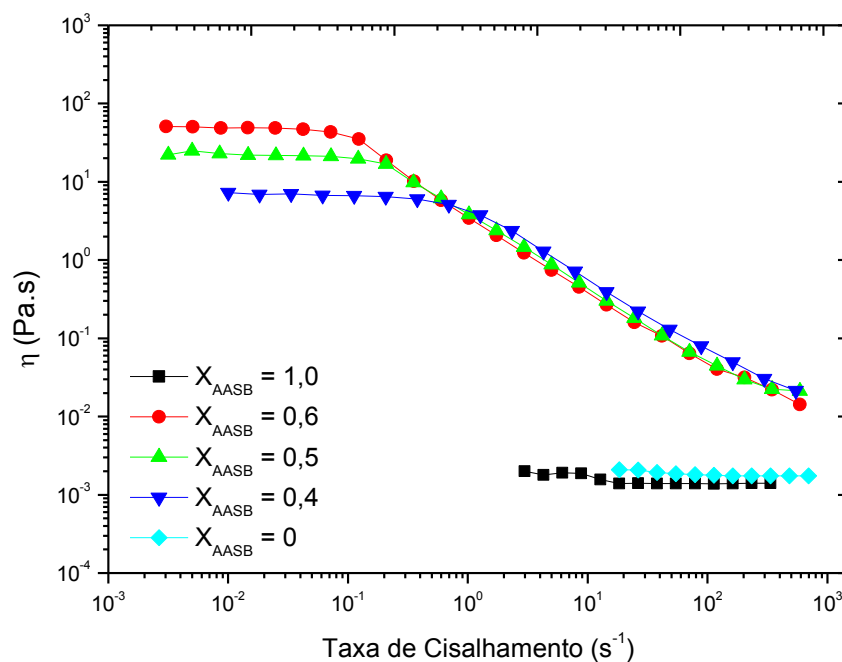


Figura 76: Curvas de viscosidade contra taxa de cisalhamento de sistemas contendo AASB-C e SDS em concentração total de 2%*m/v* e diferentes razões $X_{AASB} = \frac{AASB}{AASB+SDS}$. As análises foram realizadas a 25°C.

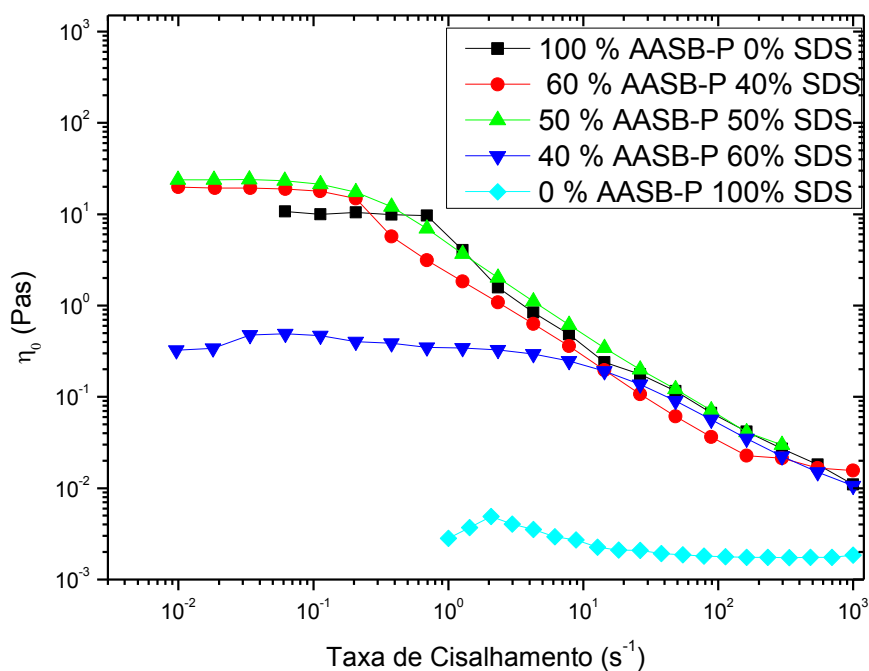


Figura 77: Curvas de viscosidade contra taxa de cisalhamento de sistemas contendo AASB-P e SDS em concentração total de 2%*m/v* e diferentes razões $X_{AASB} = \frac{AASB}{AASB+SDS}$. As análises foram realizadas a 25°C.

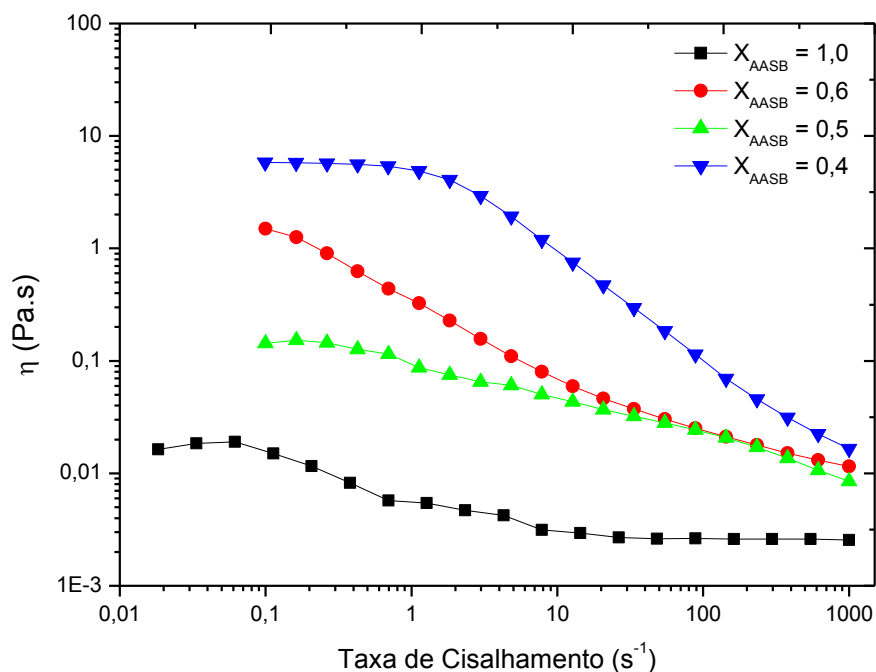


Figura 78: Curvas de viscosidade contra taxa de cisalhamento de sistemas contendo AASB-S e SDS em concentração total de 2%*m/v* e diferentes razões $X_{AASB} = \frac{AASB}{AASB+SDS}$. As análises foram realizadas a 25°C.

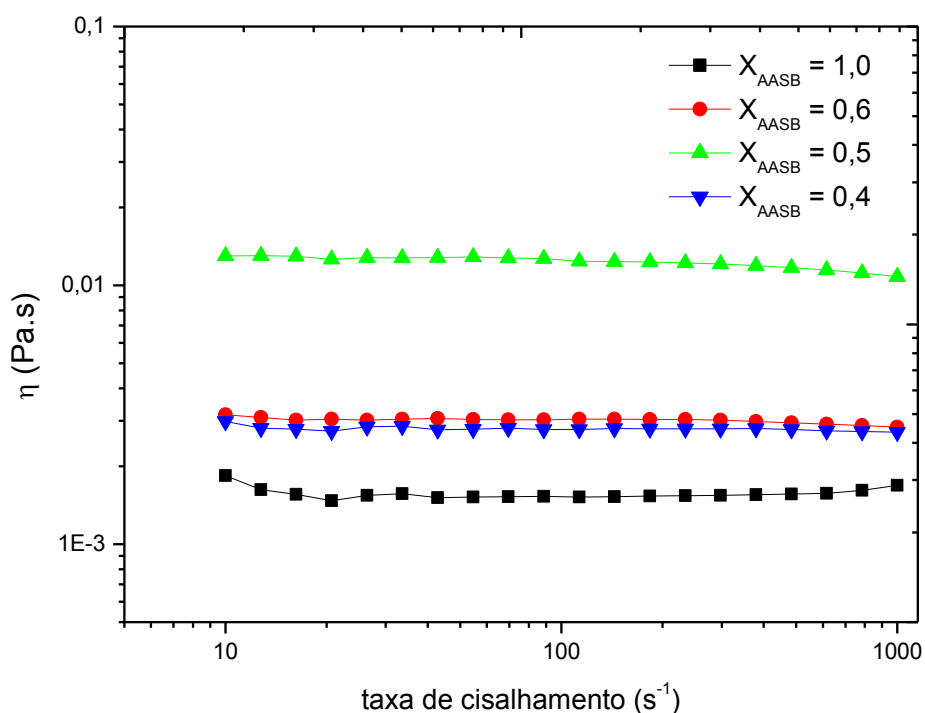


Figura 79: Curvas de viscosidade contra taxa de cisalhamento de sistemas contendo AASB-M e SDS em concentração total de 2%*m/v* e diferentes razões $X_{AASB} = \frac{AASB}{(AASB+SDS)}$. As análises foram realizadas a 25°C.

Efeito Temperatura

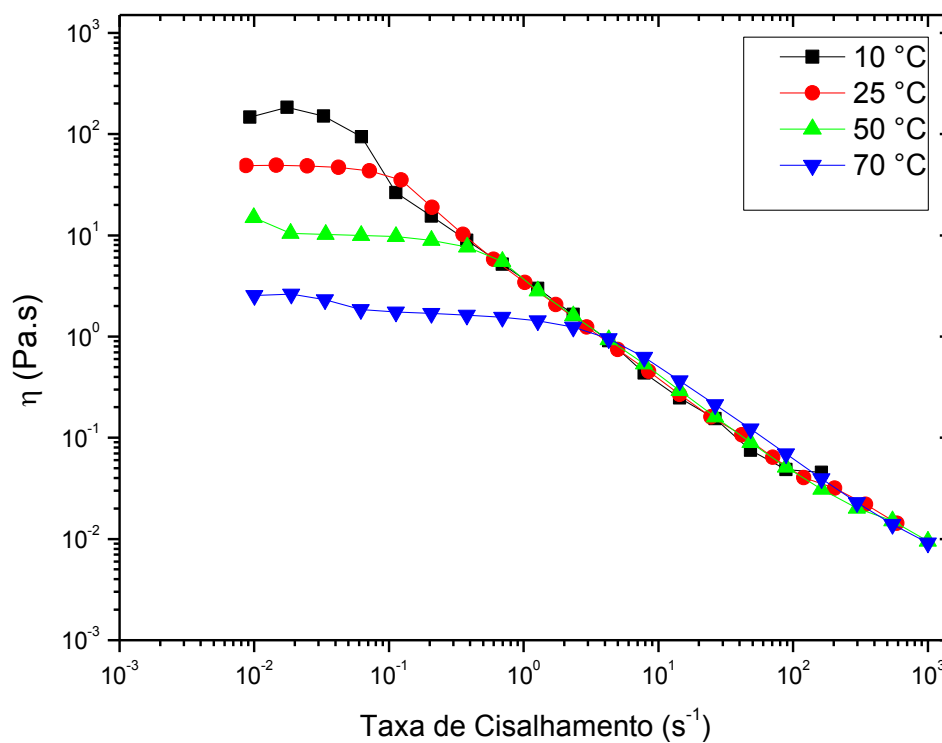


Figura 80: Curvas de viscosidade contra taxa de cisalhamento de sistemas contendo AASB-C e SDS em concentração total de 2%*m/v* e razão $X_{\text{AASB}} = \text{AASB}/(\text{AASB} + \text{SDS}) = 0,6$, em diferentes temperaturas.

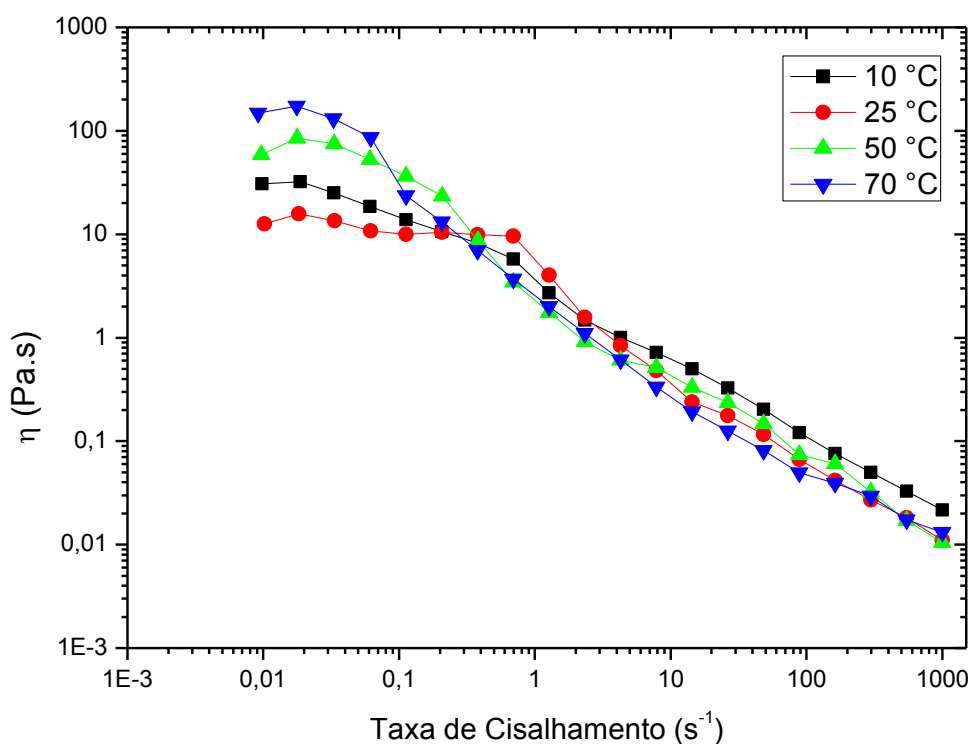


Figura 81: Curvas de viscosidade contra taxa de cisalhamento de sistemas contendo AASB-P (sem SDS) em concentração total de 2%*m/v*, em diferentes temperaturas.